

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**GIOVANNA DONÁ**

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS COM ACETATO DE METILA  
SUPERCRÍTICO EM REATOR TUBULAR**

**CURITIBA**

**2012**

**GIOVANNA DONÁ**

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS COM ACETATO DE METILA  
SUPERCRÍTICO EM REATOR TUBULAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fernanda de Castilhos  
Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila da Silva

**CURITIBA**

**2012**

---

D674p

Doná, Giovanna

Produção de ésteres metílicos com acetato de metila supercrítico em reator tubular [manuscrito] / Giovanna Doná. – Curitiba, 2012. 112f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, 2012.

Orientador: Fernanda de Castilhos -- Co-orientadora: Camila da Silva.

1. Biodiesel. 2. Óleo de soja. 3. Óleo de macaúba. I. Universidade Federal do Paraná. II. Castilhos, Fernanda de. - III. Silva, Camila da. IV. Título.

CDD: 665.3

**GIOVANNA DONÁ**

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS COM ACETATO DE METILA EM REATOR TUBULAR**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientadora:

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. FERNANDA DE CASTILHOS  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof. Dr. EDSON ANTÔNIO DA SILVA  
Centro de Engenharias e Ciências Exatas, UNIOESTE

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. LUCIANA IGARASHI MAFRA  
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 13 de abril de 2012.

*“Nem tudo o que se enfrenta  
pode ser modificado.  
Mas nada pode ser modificado  
até que seja enfrentado.”*

*Albert Einstein*

***Dedico este trabalho:***

Aos meus pais que desde o início dessa caminhada me apoiaram, incentivaram e sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos, mesmo distantes.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades e mostrar os caminhos nas horas incertas;

Aos meus pais, pela dedicação e amor. Pelo apoio nos momentos difíceis e de inquietantes decisões e por sempre estarem ao meu lado;

Em especial agradeço às minhas orientadoras Prof<sup>a</sup>. Fernanda de Castilhos e Prof<sup>a</sup>. Camila da Silva, pela valiosa orientação, pela dedicação, pelo apoio, compreensão e por todos os conhecimentos transmitidos;

Ao Prof. Lúcio Cardozo Filho pela infraestrutura que possibilitou e apoio no desenvolvimento deste trabalho;

A Prof<sup>a</sup> Luciana Igarashi Mafra e ao Prof. Edson Antônio da Silva pela participação na defesa da dissertação e pelas contribuições no trabalho;

Ao Celso Miguel Zanchettin por me amparar nos momentos difíceis, pelo seu amor e pela compreensão em todos os momentos;

A Simone Berlote por me acolher em Maringá, pela amizade em questões acadêmicas e pessoais e pela ajuda nos momentos que mais necessitei;

A Hayana, Loyse, Paula e Paola pela amizade, pelos alegres momentos de descontração e também nos momentos de desânimo sempre estiveram comigo incentivando-me;

A Universidade Estadual de Maringá pelo suporte oferecido para o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho;

A Ana Carolina, Anderson e Vitor os quais foram muito importantes e ajudaram no desenvolvimento desta dissertação;

A todos que de alguma maneira colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

**Muito Obrigada!**

## RESUMO

Os métodos de produção de biodiesel que utilizam o álcool como reagente da reação produzem glicerina como subproduto. Com o aumento mundial da produção de biodiesel, houve um excesso da produção de glicerina, o que levou a sua desvalorização no mercado. Uma alternativa para o processo de produção de biodiesel é a substituição do álcool por acetato de metila. Neste processo é produzido como subproduto da reação, a triacetina, que é considerada um aditivo do biodiesel. Ao contrário dos métodos convencionais de produção de biodiesel, a transesterificação supercrítica não utiliza catalisador e não é afetada pela presença de ácidos graxos livres e água, sendo considerada uma alternativa promissora. O objetivo deste trabalho foi investigar a produção de biodiesel, em condições supercríticas por transesterificação não catalítica utilizando acetato de metila, avaliar a estabilidade dos ésteres metílicos do meio reacional e avaliar o efeito da transferência de massa sobre o rendimento da reação. Neste trabalho, foram usados dois tipos de óleo (soja e macaúba) que apresentam diferentes teores de ácidos graxos livres. Avaliou-se a influência da temperatura, da razão molar e o tempo de residência, sobre o rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos para as reações conduzidas em reator tubular de leito fixo. Os resultados demonstraram que a composição do óleo afetou significativamente a produção de biodiesel. Os melhores rendimentos de ésteres metílicos de ácidos graxos foram obtidos na reação com óleo de macaúba após 45 minutos de reação, na temperatura de 325 °C, pressão de 200 bar, com razão mássica óleo de macaúba: acetato de metila 1:5. Verificou-se também que o óleo de soja em condições acima de 350 °C e longos tempos de residência apresentam elevados graus de decomposição dos constituintes do meio reacional, obtendo níveis de decomposição superiores a 50 % na temperatura de 375 °C.

Palavras chaves: óleo de soja, óleo de macaúba, acetato de metila supercrítico, biodiesel.



## ABSTRACT

The methods of producing biodiesel using the alcohol as the reaction reagent produce glycerol by product. With increased global production of biodiesel, there was an excess production of glycerin, which led to its devaluation in the market. An alternative process for the production of biodiesel is to replace the alcohol is methyl acetate. This process is produced as a byproduct of the reaction, triacetin, which is considered an additive for biodiesel. Unlike conventional methods of biodiesel production, supercritical transesterification catalyst does not use and is not affected by the presence of free fatty acids and water, is considered a promising alternative. The objective of this study was to investigate the production of biodiesel in supercritical conditions by non-catalytic transesterification using methyl acetate, to evaluate the stability of the methyl esters of the reaction medium and to evaluate the effect of mass transfer on the reaction yield. In this work, we used two types of oil (soybean and macauba) that exhibit different levels of free fatty acids. We evaluated the effect of temperature, molar ratio and the residence time on the yield of methyl esters of fatty acids for reactions conducted in fixed bed tubular reactor. The results showed that the oil composition significantly affected the production of biodiesel. The best yields of the fatty acid methyl esters were obtained on reaction with oil macauba after 45 minutes of reaction, at a temperature of 325 ° C, pressure 200 bar, with mass ratio of oil macauba: methyl acetate 1:5. It was also soybean oil in a position above 350 ° C and long residence times have high degrees of decomposition of the constituents of the reaction, resulting decomposition levels above 50% at a temperature of 375 ° C.

Keywords: macauba oil, soybean oil, supercritical acetate methyl, biodiesel.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1. Representação da reação de transesterificação de óleos vegetais. ....	15
Figura 2.2. Representação das etapas intermediárias da reação de transesterificação de óleos vegetais. ....	17
Figura. 2.3. Representação da reação de transesterificação de um triglicerídeo e acetato de metila para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) e triacetina. ....	25
Figura 2.4. Representação das etapas intermediárias da reação da transesterificação de triglicerídeos com o acetato de metila. ....	26
Figura 2.5. Representação da esterificação dos ácidos graxos livres com acetato de metila para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos e ácido acético. ....	29
Figura 3.1 - Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação supercrítica. ....	37
Figura 3.2. Vista geral da unidade de produção de biodiesel. ....	39
Figura 3.3. Vista geral dos reatores utilizados para realização da reação de transesterificação supercrítica. ....	40
Figura 4.1 - Efeito do recheio no reator sobre o rendimento da reação a pressão de 200 bar e razão mássica óleo de soja: acetato de metila de 1:2 e temperatura de 325 °C. ....	50
Figura 4.2 - Efeito do tempo de residência sobre o rendimento da reação a pressão de 200 bar e razão mássica óleo: acetato de metila de 1:2. ....	52
Figura 4.3 - Efeito do tempo de residência sobre a decomposição da reação a pressão de 200 bar e razão mássica óleo de soja: acetato de metila de 1:2. ...	54
Figura 4.4 – Efeito da razão mássica óleo de soja: acetato de metila sobre o rendimento da reação, para pressão de 200 bar e temperatura de 350 °C. ....	57
Figura 4.5– Efeito da razão mássica óleo de soja: acetato de metila sobre a decomposição da reação, pressão de 200 bar e temperatura de 350 °C. ....	58

Figura 4.7 – Efeito do tempo de residência sobre a decomposição da reação, para a razão mássica óleo de soja: acetato de metila 1:2 e pressão de 200 bar .....	61
Figura 4.8 – Efeito da temperatura sobre o rendimento da reação, para pressão de 200 bar e razão mássica óleo de macaúba: acetato de metila 1:2.....	64
Figura 4.9 – Efeito da temperatura sobre a decomposição da reação, pressão de 200 bar e razão mássica óleo de macaúba: acetato de metila 1:2.....	65
Figura 4.11– Efeito da razão mássica óleo de macaúba: acetato de metila e temperatura sobre o rendimento da reação, para pressão de 200 bar e temperatura de 325 °C. ....	68
Figura 4.13 – Efeito da razão mássica óleo de macaúba: acetato de metila e temperatura sobre a decomposição da reação, para pressão de 200 bar e temperatura de 325 °C. ....	70
Figura 4.14 – Rendimento em ésteres metílicos do óleo de soja e do óleo de macaúba, na temperatura de 325 °C, razão mássica óleo: acetato de metila 1:2 e pressão de 200 bar.....	72
Figura 4.15 – Decomposição do óleo de soja e do óleo de macaúba, na temperatura de 325 °C, razão mássica óleo: acetato de metila 1:2 e pressão de 200 bar. ....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Valores das variáveis do processo investigadas.....46

Tabela 4.1. Composição química dos principais ácidos graxos do óleo de soja e do óleo de macaúba.....48

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ABIOVE- Associação Brasileira de grãos óleos vegetal;

AG – Ácido Graxo;

AGL – Ácidos Graxos Livres;

ANFAVEA – Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores;

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis;

AOCS - American Oil Chemists Society;

BX – nome da mistura de óleo diesel derivado do petróleo e um percentual de biodiesel;

CG – Cromatografia Gasosa;

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética;

DG – Diglicerídeos;

DOU – Diário Oficial da União;

EMAG – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos;

GL – Glicerol;

MAPA- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento;

MG- Monoglicerídeos;

PNPB – Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel;

TG - Triglicerídeos;

SCMA – Acetato de Metila Supercrítico;

$Y_{EMAG}$  – Rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos;

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivos .....	3
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>4</b>
2.1. Energias Renováveis .....	4
2.2. Biodiesel .....	7
2.3. Técnicas para a produção do biodiesel .....	9
2.3.1. Pirólise .....	13
2.3.2. Microemulsificação .....	13
2.3.3. Esterificação.....	13
2.4. Transesterificação de óleos vegetais.....	14
2.4.1. Processos com catálise alcalina.....	18
2.4.2. Processos com catálise ácida .....	18
2.4.3. Processo com catalise enzimática .....	19
2.4.4. Utilização de catalisadores homogêneos e heterogêneos .....	20
2.5. Transesterificação Supercrítica.....	21
2.6. Transesterificação com Acetato de Metila Supercrítico .....	25
2.7. Subprodutos Glicerol e Triacetina.....	30
2.8. Degradação Térmica dos Ácidos Graxos.....	32
2.9. Considerações sobre a Revisão da Literatura .....	33
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>35</b>
3.1. Especificação dos materiais .....	35
3.2. Caracterização dos Óleos Vegetais.....	35
3.2.1. Ácidos Graxos Totais .....	35
3.2.2. Ácidos Graxos Livres .....	36
3.2.3. Teor de água.....	36

3.3. Aparato e Procedimento Experimental .....	37
3.3.1. Descrição do aparato experimental .....	37
3.3.2. Procedimento Experimental .....	41
3.4. Quantificação de Ésteres por Cromatografia Gasosa .....	41
3.4.1. Decomposição dos Ácidos Graxos .....	43
3.5. Condições Experimentais .....	44
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>47</b>
4.1. Caracterização dos Óleos Vegetais .....	47
4.2. Efeito da Transferência de Massa .....	49
4.3. Efeito das variáveis de processo na transesterificação do óleo de soja com acetato de metila supercrítico. ....	51
4.3.1. Temperatura .....	51
4.3.2. Razão mássica óleo: acetato de metila .....	56
4.3.3. Efeito do Tempo de Residência .....	60
4.4. Efeito das variáveis de processo na transesterificação do óleo de macaúba com acetato de metila supercrítico .....	63
4.4.1 Tempo de residência e Temperatura .....	63
4.4.2 Razão mássica óleo: acetato de metila .....	66
4.5. Comparações entre as Matérias Primas do Processo na Transesterificação com Acetato de Metila Supercrítico. ....	71
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>76</b>
<b>6. SUGESTÕES .....</b>	<b>79</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>80</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial de derivados de petróleo, os efeitos ambientais de seu uso nas atividades industriais, de geração de energia e de transporte, tem promovido uma revolução no desenvolvimento e uso de energias alternativas.

Neste contexto, o uso do biodiesel na substituição do diesel de petróleo vem sendo muito difundido nos últimos anos. A utilização de biodiesel vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro, sendo um mercado que cresce aceleradamente devido, em primeiro lugar, a sua contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos. Em segundo lugar como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo.

O biodiesel é produzido a partir de fontes biológicas renováveis como óleos vegetais e gorduras (MA e HANNA, 1999). A modificação de óleos vegetais e gorduras para a produção de biodiesel têm sido amplamente estudada, por se tratar do processamento de uma fonte de energia renovável, com crescente disponibilidade, com produção disponível em vários países e por seu uso sustentado não provocar danos ao meio ambiente (RAMOS *et al.*, 2003).

Os principais processos químicos utilizados para a transformação do óleo vegetal em biodiesel são a esterificação, o craqueamento e a transesterificação. Destes, a transesterificação é o processo mais utilizado nas indústrias. A reação de transesterificação consiste na reação de um triglicerídeo e um álcool com a produção de éster, que é o biodiesel, e como subproduto, o glicerol. Esta reação pode ser realizada por métodos catalíticos e não catalíticos. No método catalítico, a transesterificação pode usar diferentes tipos de catalisadores químicos, como bases e ácidos, catalisadores ácidos e catalisadores enzimáticos (MEHER *et al.*, 2006).

Com relação ao método não catalítico, as reações de transesterificação em condições supercríticas propiciam maior solubilidade entre possíveis fases heterogêneas (FANG *et al.*, 2007; GLISIC *et al.*, 2007; HEGEL *et al.*, 2007), diminuindo



as limitações de transporte entre as mesmas, proporcionando maiores taxas de reação, além de simplificar a purificação e separação dos produtos da reação (KUSDIANA e SAKA, 2001a). Outra vantagem do método é quanto à tolerância a presença de água e ácidos graxos livres, ampliando assim os tipos de óleos vegetais que podem ser utilizados, diferentemente da técnica convencional utilizando catálise alcalina (HE, *et al.*, 2007; KASTEREN, *et al.*, 2007; MARCHETTI, *et al.*, 2007).

Nos últimos anos houve um aumento na produção mundial de biodiesel, e como consequência o glicerol, que é o subproduto da reação de produção do biodiesel, tem sido produzido em excesso, ocasionando a sua desvalorização no mercado.

Campanelli *et al.*,(2010), Tan *et al.*,(2010) Saka e Isayama (2009), propuseram recentemente a síntese de biodiesel a partir de óleo vegetal via transesterificação supercrítica com acetato de metila, utilizando reator batelada. A reação é completa em tempos de residência curtos e, quando comparada aos processos catalíticos, a purificação dos produtos é mais simples, alcançando maiores rendimentos e gerando como subproduto da reação a triacetina, que possui grande valor agregado, podendo ser utilizada como um aditivo do biodiesel, sendo assim uma potencial alternativa para o problema do aumento excessivo da produção de glicerol.

## 1.1. Objetivos

Dentro do contexto exposto, o presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de um processo contínuo para produção de biodiesel a partir do óleo de soja e do óleo de macaúba, empregando acetato de metila como reagente em condições supercríticas, obtendo como produto da reação ésteres metílicos de ácido graxo (EMAG) e triacetina.

Para alcançar este objetivo maior, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Avaliar o processo de produção do biodiesel com relação a transferência de massa em reator tubular com recheio;
- Estudo das variáveis do processo de produção de biodiesel metílico em meio pressurizado: efeito da temperatura, efeito da razão mássica óleo: acetato de metila, efeito do tempo de residência;
- Avaliar a estabilidade térmica dos componentes do meio reacional;
- Comparar a produção de biodiesel de soja e de macaúba (*Acrocomia Aculeata*).

O presente trabalho está dividido em cinco capítulos. O Capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica, acerca das técnicas de produção de biodiesel e da transesterificação supercrítica. Os equipamentos que serão utilizados, a metodologia e o procedimento experimental utilizados no trabalho são apresentados no Capítulo 3. Os resultados obtidos se encontram no Capítulo 4, o Capítulo 5 apresenta a Conclusão, sugestões para futuros trabalhos estão no Capítulo 6 e o Capítulo 7 apresenta as Referências Bibliográficas.

## **2. REVISÃO DA LITERATURA**

Grande parte da energia consumida no mundo é oriunda de fontes não renováveis, sendo que estas, são limitadas, por esta razão existe um grande interesse na busca de fontes de energias alternativas (MARTÍN e OTERO, 2007). Com base nessa constatação, o estudo e a pesquisa na área de biocombustíveis ou matrizes energéticas se torna muito relevante.

Neste capítulo é apresentada como forma de fundamentação teórica deste trabalho uma breve explanação sobre energias renováveis e o contexto do biodiesel como alternativa ao diesel de petróleo. O presente capítulo contempla também alguns conceitos e métodos utilizados para produção de biodiesel, com ênfase na utilização de fluidos em condições supercríticas, assim como novas tecnologias que têm sido recentemente investigadas, como a transesterificação supercrítica utilizando o acetato de metila com a formação do subproduto triacetina.

### **2.1. Energias Renováveis**

O crescimento da população mundial e a necessidade de preservação ambiental desembocam na mudança do paradigma energético da sociedade. Surge então, a necessidade de explorar os recursos naturais e consequentemente utilizar fontes sustentáveis de energia.

As necessidades energéticas existentes no mundo são supridas, na sua maioria, por fontes petroquímicas, carvão e gás natural. Estas fontes são finitas e seu uso intenso fará com que se esgotem, além de causarem problemas de poluição devido ao uso difundido dos combustíveis fósseis, tornando se assim cada vez mais necessário o estudo de fontes de energias renováveis de duração ilimitada, e de menor impacto ambiental (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000).

A proposição para a gradativa substituição dos combustíveis fósseis por renováveis faz parte da agenda mundial há mais de uma década em vários fóruns de debates, como o de Kioto no Japão em 1997. Neste encontro foi assinado, por muitos países, o propalado Protocolo de Kioto, sendo que a proposta deste documento é a redução das emissões de gases do efeito estufa.

A queima de combustíveis derivados de petróleo contribui para o efeito estufa, por elevar os níveis de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Esses combustíveis, como o óleo diesel, estão presentes na economia industrial dos países em desenvolvimento, sendo usados para o transporte de bens industriais e agrícolas. É possível observar que um crescimento econômico está sempre aliado a um considerável crescimento no setor de transporte (MEHER *et al.*, 2006).

Esses apelos ambientais na redução da queima de combustíveis fósseis estimulou o interesse pela busca de fontes de energias renováveis para os combustíveis derivados do petróleo, que necessitam ser tecnicamente e economicamente competitivos, ambientalmente aceitáveis, e facilmente disponíveis (MADRAS *et al.*, 2004).

Dentre os recursos renováveis para a produção de combustíveis derivados do petróleo, os triglicerídeos (óleos vegetais e gorduras) podem ser considerados como uma alternativa viável ao diesel de petróleo. Os óleos vegetais têm sido largamente investigados como alternativas de uso no motor diesel, pois são extensamente disponíveis de uma grande variedade de fontes, e são renováveis (RAMOS *et al.*, 2003). Porém, o uso direto desses óleos vegetais *in natura* como combustível é considerado insatisfatório e pouco prático para o uso em motores diesel (RATHORE e MADRAS, 2007).

A utilização de óleos vegetais *in natura* como combustíveis alternativos foi alvo de diversos estudos nas últimas décadas. Esses estudos demonstraram a existência de algumas desvantagens no uso direto de óleos virgens após longos períodos de utilização, devido a algumas propriedades físicas dos mesmos tais como: formação de gomas e de depósitos de carbono por combustão incompleta no motor, a diminuição da eficiência da lubrificação do óleo pela ocorrência de reações de polimerização (no caso

de óleos poli- insaturados), a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção decorrente da alta viscosidade, baixa volatilidade, caráter poli-insaturado dos triglicerídeos e do teor de ácidos graxos livres que algumas matérias graxas possam apresentar (PIYAPORN *et al.*,1996; KNOTHE *et al.*, 2005). Consequentemente, foi necessário desenvolver uma metodologia de transformação química desse óleo *in natura* mediante a qual suas propriedades se tornem mais adequadas ao uso como combustível (RAMOS *et al.*, 2003).

Dentre todas essas transformações químicas, a transesterificação é o método mais utilizado para minimizar os problemas que os óleos vegetais *in natura* apresentam quando são utilizados como combustível (NWAFOR e RICE, 1995).

Na reação de transesterificação, se obtêm uma mistura de ésteres de ácidos graxos derivados dos triglicerídeos, que é denominado biodiesel. O biodiesel não produz óxido de enxofre, minimiza a emissão de particulados em até três vezes e aumenta significativamente a lubricidade em comparação com o combustível derivado do petróleo (MAMURO *et al.*,2001).

Diversos trabalhos estão descritos na literatura e vêm sendo realizados no sentido de avaliar o desempenho dos motores a diesel, utilizando como combustível o biodiesel derivado dos óleos vegetais. Altin *et al.*,(2001) avaliaram a utilização do biodiesel em motores de carros e constataram que o desempenho do motor não foi afetado pela utilização desse biocombustível.

De todas as fontes de energias renováveis atualmente utilizadas e estudadas, o biodiesel destaca-se no cenário mundial para o desenvolvimento sustentável (MA e HANNA, 1999; DEMIRBAS, 2006).

Desta forma e neste contexto, foi concebido, em meados de 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). A Portaria nº. 720, de 30 de outubro de 2002 instituiu o Programa Brasileiro de Biodiesel, demonstrando o esforço do Governo Federal em empreender rumo ao desenvolvimento sustentável, ou seja, balizando os aspectos econômicos, sociais e ambientais. A utilização dos biocombustíveis não vem estabelecer uma relação de substituição ao diesel de petróleo, mas sim como uma alternativa sustentável de matriz energética, evitando ou

reduzindo os riscos da intensa exploração de recursos não renováveis, como o petróleo (CONAB).

## 2.2. Biodiesel

Por definição, o biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo, que pode ser produzido por fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras de animais. Quimicamente, é definido como éster monoalquilico de ácidos graxos derivados de lipídeos (DEMIRBAS *et al.*, 2008).

O biodiesel é o produto da reação de um triglicerídeo ou ácido graxo (óleo vegetal ou gordura animal) e um reagente, na presença ou não de um catalisador, sendo denominado de ésteres de ácido graxos, podendo ser usado como combustível de motores diesel sem a necessidade de alterações no mesmo (DEMIRBAS, 2002; TAPANES *et al.*, 2008).

De acordo com a Resolução n °4/2010 da ANP (2010), somente as misturas de ésteres de ácidos graxos superiores a 96 % podem ser denominadas de biodiesel.

Os biocombustíveis, como são obtidos de fontes renováveis, não são tóxicos, são considerados biodegradáveis, e livres de enxofre e materiais carcinogênicos, possuem alto potencial para ser substituto do diesel de petróleo, e apresentam efeitos benéficos para o meio ambiente, como redução da emissão de monóxido de carbono (MAKAREVICIENE *et al.*, 2003; MADRAS *et al.*, 2004; VALLIYAPPAN *et al.*, 2008).

Os gases de combustão do biodiesel puro apresentam uma redução média de 35% dos hidrocarbonetos não queimados, 55 % dos sistemas particulados (causadores de problemas respiratórios), de 78 a 100 % dos gases do efeito estufa e 100 % dos compostos sulfurados e aromáticos (HAERTEL *et al.*, 2009).

O biodiesel oferece diversas vantagens ambientais e de segurança quando comparado com o diesel. A densidade é similar, logo, mistura-se de modo excelente com o diesel e não requer novos postos de abastecimento. Também apresenta um ponto de fulgor muito mais alto, o que diminui a possibilidade de produzir vapores de ar/combustível a temperaturas altas, possui melhor qualidade de ignição, pois

apresenta elevado teor de cetanos, que é um indicador importante na qualidade do combustível para motores de compressão interna (KNOTHE, 2005; ZAPPI *et al.*, 2003).

Segundo Swchartz *et al.*,(2005), multiplicam-se no mundo as iniciativas de utilização de óleos vegetais transesterificados como combustível ecológico auto sustentável, ou renovável. Na Alemanha, o biodiesel é 12 % mais barato que o diesel comum, demonstrando uma forma de incentivo ao uso. Nos Estados Unidos, mais de 200 frotas de ônibus funcionam com biodiesel.

De acordo com Pousa *et al.*,(2007) o biodiesel encontra-se registrado na Agência de Proteção Ambiental Americana – USA/EPA (*USA Environmental Protection Agency*) como combustível e como aditivo para combustível, podendo ser usado puro a 100 % (B100), em mistura com o diesel de petróleo (BX), ou numa proporção de 1 a 5 % como aditivo.

Em 2004 foi lançado no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, como uma opção nacional ao uso de combustíveis. A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, dispôs sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, e o definiu como um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”. A Lei 11.097 estabeleceu que a partir de janeiro de 2008 fosse obrigatório à adição de 2 % de biodiesel ao diesel de petróleo e que a partir do ano de 2013 torna-se obrigatório à adição de 5 % de biodiesel ao diesel de petróleo ([www.biodiesel.gov.br](http://www.biodiesel.gov.br)).

Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5 % de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou para 5 % o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (ANP, 2011).

Segundo fontes da Agência Nacional do Petróleo, o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2009, de 1,6 bilhões de litros e em 2010, cerca de 4,7 bilhões de litros.

A venda de diesel BX – nome da mistura de óleo diesel derivado do petróleo e um percentual (5 %, atualmente) de biodiesel – é obrigatória em todos os postos que revendem óleo diesel, sujeitos à fiscalização pela ANP. A adição de até 5 % de biodiesel ao diesel de petróleo foi amplamente testada, dentro do Programa de Testes coordenado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, que contou com a participação da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea). Os resultados demonstraram, até o momento, não haver a necessidade de qualquer ajuste ou alteração nos motores e veículos que utilizem essa mistura (ANP, 2011).

A mistura de biodiesel ao óleo diesel tem sido apontada como uma oportunidade para inclusão social, com os projetos governamentais de agricultura familiar para produção de oleaginosas, além de tratar-se de uma solução ambientalmente correta.

### **2.3. Técnicas para a produção do biodiesel**

Óleos vegetais e gorduras são lipídeos, ambos, triacilgliceróis (TAG), também chamados de triglicerídeos. Os lipídeos são compostos que ocorrem com bastante frequência na natureza, são caracterizados pela sua alta solubilidade em solventes orgânicos e pela baixa solubilidade em água (LOTTERO *et al.*, 2005).

Os óleos vegetais são também constituídos por ácidos orgânicos, conhecidos como ácidos graxos (AG), que diferem no número de carbonos constituintes de sua cadeia e também na presença de insaturações e seus derivados. Os ácidos graxos sem ligações duplas são conhecidos como saturados e aqueles que possuem ligações duplas são chamados de insaturados ou poliinsaturados (uma ou mais ligações duplas, respectivamente). Esta composição química é bastante importante visto que influencia



nas propriedades físicas essenciais do óleo, como a viscosidade, ponto de fusão, estabilidade térmica e o índice de cetano, permitindo assim prever, o comportamento de um dado óleo vegetal (MORETTO e FETT, 1998).

Segundo Ferrari *et al.*,(2005), a utilização de óleos de soja, para geração de biocombustível tem se apresentado como uma excelente opção, fornecendo um biodiesel com propriedades similares às do óleo diesel.

De acordo com dados da ABIOVE (Associação Brasileira de Óleos Vegetais) em relação à produção brasileira de grãos e óleos vegetais, pode-se observar a tendência do Brasil em adotar a soja como matéria-prima para produção de biodiesel, visto que é o principal óleo produzido e consumido no país, a produção desta oleaginosa representa 90 % da produção de óleos vegetais, apresentando o maior potencial para servir de modelo para o desenvolvimento de um programa nacional de biodiesel. Além disto, a cadeia produtiva da soja no Brasil é bem estudada e desenvolvida, acreditando-se que a produção do óleo desta oleaginosa é necessária para atender a demanda brasileira de biodiesel. Em termos mundiais o Brasil se encontra como o segundo maior produtor desta oleaginosa, ficando atrás apenas dos Estados Unidos.

Em 2010 dos 2,35 bilhões de litros produzidos de biodiesel no Brasil, 1,93 bilhões foram produzidos a partir de óleo de soja, comprovando que o óleo de soja vem sendo a principal matriz para a produção do biodiesel (CONAB).

No entanto, a exploração de óleos comestíveis, como o óleo de soja, compromete a demanda por óleo e gordura como fontes de alimento, além de aumentar o custo da produção de biodiesel.

Pela importância da soja e de outras culturas no mercado, tanto com relação as exportações quanto ao mercado interno de alimentos, necessitamos que a dependência da produção de biodiesel em relação a essa matéria prima seja minimizada. Opções mais viáveis para a produção de biodiesel estão no uso de matérias primas de baixa qualidade.

Uma forma de reduzir os custos da produção de biodiesel é a utilização de matérias primas que apresentem alto índice de acidez, que são consideradas matérias-primas com qualidades inferiores, como por exemplo: óleos não comestíveis, óleo

reciclado ou óleo de resíduos, subprodutos do refino de óleos vegetais, e alguns tipos de óleos vegetais ácidos, como o óleo de macaúba e o óleo de dendê. Esse tipo de óleo não só reduz o custo do processamento do biodiesel, mas também elimina alguns problemas ambientais. No entanto, essas matérias-primas possuem altos teores de ácidos graxos livres, o que é uma limitação para algumas rotas tecnológicas de produção de biodiesel.

A utilização das palmáceas, as quais necessitam de menores áreas para produzir a mesma quantidade de óleo, geram um impacto bem inferior na produção de alimentos, e que podem atender aos programas de biodiesel em um espaço de tempo menor, devido ao seu ciclo de desenvolvimento ser rápido.

O óleo de macaúba (*Acrocomia Aculeata*) nos últimos anos vem se destacando pelo seu alto potencial para produção de biodiesel. Esta matéria prima apresenta uma concentração elevada de ácidos graxos livres, e um alto teor de água, o que torna a mesma de baixo custo para a produção de biodiesel. A macaúba apresenta vasta distribuição geográfica nas Américas e, no Brasil, sua área de ocorrência estende-se pelos estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, sendo amplamente espalhada pela área de Cerrado. É considerada a palmeira de maior dispersão no Brasil (BORA *et al.*, 2004; LORENZI, 2006; AMARAL, 2007).

É uma espécie endêmica, espontânea e perene, com benefícios para o manejo e a conservação de solo, pois uma vez plantada sua vida útil excede 50 anos (CESAR, 2003). Ao contrário da matéria prima fóssil, as formações nativas e plantações de macaúba captam CO<sub>2</sub> atmosférico e geram biomassa para enriquecimento do solo com matéria orgânica.

Além disso, a macaúba apresenta facilidade de extração e o baixo custo da produção de óleo. Esses aspectos a tornam como uma das plantas oleaginosas mais promissoras para a inclusão na cadeia produtiva do biodiesel (RAMOS, 2010)

O fruto da macaúba fornece dois tipos de óleo: da polpa e da amêndoa. O óleo da polpa do fruto da macaúba é vermelho amarelado, enquanto que o óleo da amêndoa é transparente (BORA e ROCHA, 2004; HIANE *et al.*, 2005). Quanto ao perfil de ácidos graxos, o primeiro é rico em ácidos oléico e palmítico, enquanto que o segundo, em

ácidos láuricos e oléico (AMAYA-FARFÁN et al.,1986; LAGO et al.,1991; BORA e ROCHA, 2004;HIANE et al, 2005; AMARAL, 2007).

Projetos de pesquisa, desenvolvimento e inovação (PD&I) estão sendo coordenados pela Embrapa Agroenergia, no sentido de viabilizar a utilização comercial da macaúba e torná-la uma espécie realmente atrativa para a produção de biodiesel. Em um deles, com financiamento do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e em parceria com a Embrapa Cerrados estão sendo realizados levantamentos da ocorrência de aglomerados nativos de macaúba em Minas Gerais, Goiás e Distrito Federal.

Existem vários outros triglicerídeos que podem ser usados para a produção do biodiesel, porém a maioria dos estudos realizados traz o óleo de soja como a fonte mais utilizada. Mas outras fontes como pinhão manso, mamona, palma, girassol, babaçu, óleos e gorduras de animais como o óleo de peixe ou sebo bovino e óleos já utilizados, podem ser empregadas como matérias-primas para a produção de biodiesel.

Em relação ao reagente utilizado como agente de transesterificação, pode ser utilizado o metanol, etanol, propanol, butanol, sendo o metanol e o etanol os mais empregados. Recentemente tem se estudado também a utilização do acetato de metila (CAMPANELLI *et al.*, 2010).

O processamento dos óleos vegetais permite obter um combustível com características mais próximas as do óleo diesel. Os processos tecnológicos mais utilizados para produção do biocombustível são craqueamento (pirólise), microemulsificação, esterificação, transesterificação e a transesterificação supercrítica (PINTO *et al.*, 2005), sendo que esses processos tecnológicos tem como objetivo melhorar a qualidade de ignição, reduzir o seu ponto de fluidez, e ajustar os seus índices de viscosidade e densidade específica (MA e HANNA, 1999). Entre essas alternativas, a transesterificação tem sido o método mais estudado e aplicado industrialmente, pois é um processo relativamente simples para a produção do biodiesel. (FUKUDA *et al.*, 2001, DEMIRBAS, 2003, FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005).

### 2.3.1. Pirólise

Pirólise ou craqueamento térmico é um processo de refino de óleos e gorduras que consiste na quebra (*crack*) que ocorre em altas temperaturas (acima de 350 °C), na ausência de oxigênio, provocando a quebra das moléculas dos triglicerídeos, na presença ou ausência de catalisador, formando uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, tais como alcanos, alcenos, ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos (MA e HANNA, 1999; DEMIRBAS, 2003; SUAREZ *et al.*, 2007).

Apesar da simplicidade do uso de apenas altas temperaturas para realizar a pirólise, a grande desvantagem é a obtenção de compostos oxigenados no produto final, os quais o tornam levemente ácido (SUAREZ *et al.*, 2007)

### 2.3.2. Microemulsificação

Microemulsão é definido como uma dispersão de equilíbrio coloidal de fluidos isotrópicos, claros translúcidos, termodinamicamente estáveis, formada espontaneamente por dois líquidos imiscíveis (óleo vegetal e álcool) e um fluido anfifílico iônico ou não. A microemulsificação ocorre na etapa que antecede a produção de ésteres (MA e HANNA, 1999; FUKUDA *et al.*, 2001)

Segundo Ma e Hanna (1999), apesar de baixas viscosidades e melhores padrões de otimização, e não ter sido observada nenhuma deterioração significativa do desempenho, em longo prazo provoca depósito de carbono no motor, aderência do bico injetor, combustão incompleta e um aumento da viscosidade de óleos lubrificantes.

### 2.3.3. Esterificação

Esterificação é a reação de um ácido carboxílico ( $R_1COOH$ ) com um álcool ( $R_2OH$ ) para obtenção de éster ( $R_1COOR_2$ ) e como co-produto a água. Embora vários estudos de esterificação sejam reportados na literatura (CHEMSEDDINE e AUDINOS, 1995; GODDARD *et al.*, 2000; GIRI *et al.*, 2005; TESSER *et al.*, 2005; JACKSON *et al.*,

2006; NI e MEUNIER, 2007, MARCHETTI e ERRAZU, 2008), este processo não é o mais utilizado industrialmente para a produção direta de biodiesel a partir de óleos vegetais, mas é bastante empregado industrialmente para a purificação de óleos vegetais com elevado teor de acidez livre. Neste processo, a ideia é reduzir a acidez do óleo pelo processo de esterificação e, posteriormente, empregar a rota tradicional de transesterificação para a conversão direta do óleo vegetal (triglicerídeos) em ésteres.

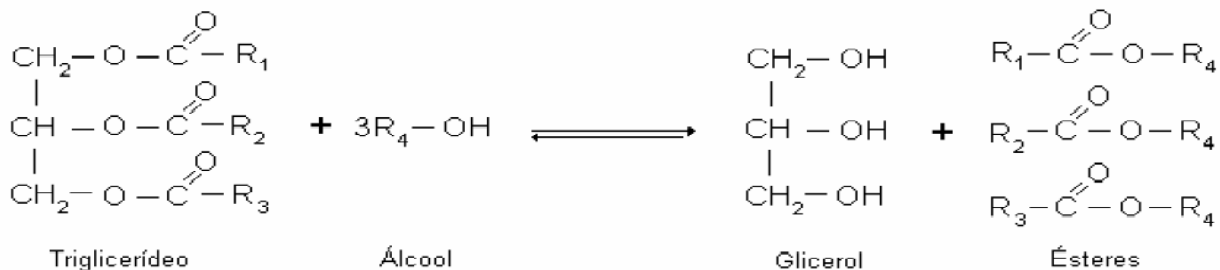
Outra rota de emprego da esterificação reside num processo combinado de hidrólise inicial dos triglicerídeos para a produção de ácidos graxos e posterior emprego do processo de esterificação para produção do biodiesel (ARANDA e ANTUNES, 2004).

## **2.4. Transesterificação de óleos vegetais**

O processo de transesterificação foi reportado em 1846 pelo professor alemão Rochieder, que descreveu a produção de glicerol pela etanólise de óleo de mamona. Todavia, apesar das pesquisas com diversos óleos vegetais terem continuado a partir desse momento, apenas nos anos 60 os ésteres de ácidos graxos (biodiesel), que são os produtos obtidos com a reação de transesterificação, passaram a ser utilizados como combustível alternativo ao óleo diesel (DEMIRBAS, 2003).

De um modo geral a transesterificação consiste na reação de um óleo ou gordura (triglicerídeo) com um álcool para produzir um éster e um subproduto. Esta reação pode ser realizada na presença de catalisador para promover e/ou acelerar a reação, como resultado, obtém-se o glicerol e uma mistura de ésteres (biodiesel) (DEMIRBAS, 2002).

De acordo com Meher *et al.*, (2006), a transesterificação completa consiste na reação de 1 mol de triglicerídeo (TG) com 3 mols de álcool, resultando na produção de 3 mols de ésteres e 1 mol de glicerol (GL), conforme mostrado na Figura 2.1. Entretanto, um excesso do álcool é usado para aumentar os rendimentos dos ésteres.



**Figura 2.1.** Representação da reação de transesterificação de óleos vegetais.

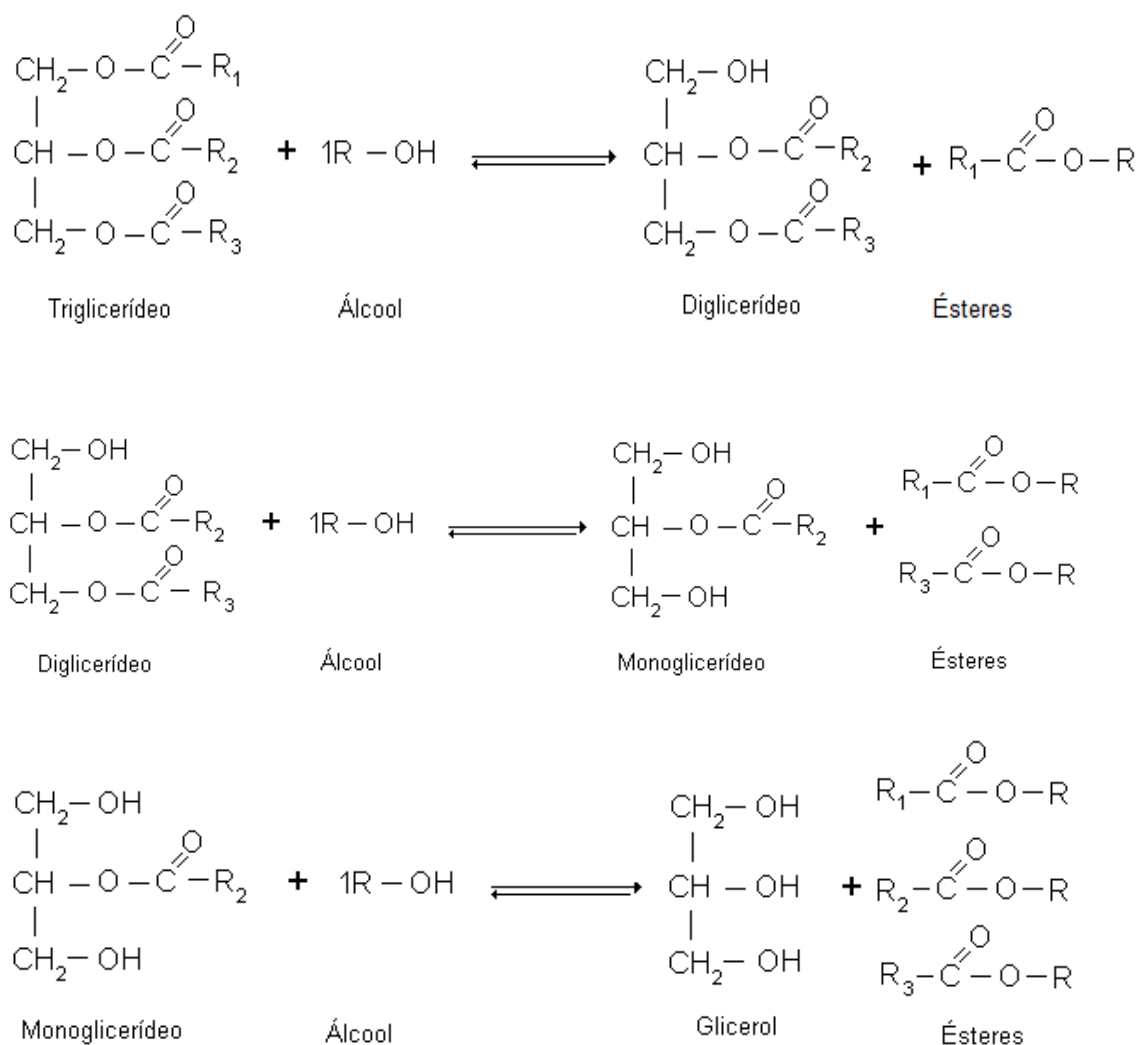
Acredita-se que o mecanismo de produção de éster envolva três sucessivas e reversíveis reações. O primeiro passo é a conversão de um triglicerídeo a um diglicerídeo, seguido pela conversão de um diglicerídeo a monoglicerídeo e de monoglicerídeo para glicerol, gerando uma molécula de éster de cada glicerídeo a cada fase da reação (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000), conforme representado na Figura 2.2.

O processo de transesterificação reduz a massa molar para aproximadamente 1/3 em relação aos triglicerídeos, diminui significativamente a viscosidade e melhora a volatilidade. Após a reação, os produtos consistem em uma mistura dos ésteres de ácidos graxos, glicerol, álcool, catalisador e uma porcentagem baixa de tri-, di- e monoglicerídeo conforme PINTO *et al.*, (2005) citado por SILVA., (2009).

Nas reações de transesterificação alguns parâmetros precisam ser considerados, como:

- A concentração de ácidos graxos livres nos óleos é um fator importante na reação quando catalisada por NaOH, pois será maior o rendimento para a neutralização. O conteúdo de água dos reagentes deve ser muito baixo, pois pode alterar a rota da reação (hidrólise), o que aumentaria a viscosidade final do produto, dificultando o processo de separação;

- O efeito da razão molar entre os reagentes. Altas razões molares resultam em elevadas conversões em ésteres em curtos tempos de reação (MA e HANNA, 1999);
- Os tipos de catalisadores possíveis são os ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e derivados  $\text{H}_2\text{PO}_4$ ), alcalinos ( $\text{KOH}$  e  $\text{NaOH}$ ) ou enzimáticos (lipases);
- O efeito do tempo de residência. Para sistemas utilizando catalisadores químicos, a completa conversão do sistema é geralmente atingida em torno de 20 minutos de reação. No método enzimático com solventes orgânicos, a reação atinge conversão máxima em aproximadamente 5 horas de reação (FACCIO, 2004). Dalla Rosa (2006) obteve conversão completa em 2 horas de reação, utilizando enzimas em fluidos pressurizados. O tempo é um parâmetro importante e que geralmente tem efeito positivo sobre a reação;
- O efeito da temperatura é variável em função dos tipos de óleos e do catalisador. Segundo Darnoko e Cheryan (2000) e Leung *et al.* (2010), a temperatura ótima para a reação utilizando catalisadores homogêneos situa-se próxima a temperatura normal de ebulição do álcool a ser utilizado na reação, e ela influencia claramente na reação de produção de biodiesel. Em relação a sistemas enzimáticos, a temperatura ótima de operação é função da enzima a ser utilizada como catalisador da reação (NASCIMENTO *et al.*, 2004).



**Figura 2.2.** Representação das etapas intermediárias da reação de transesterificação de óleos vegetais.

A transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas, em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados (RAMOS *et al.*, 2003). Os catalisadores são conceitualmente classificados como substâncias de elevada atividade e promotoras da reação química específica. Assim, pode-se falar em processos de catálise ácida, básica ou, processos



enzimáticos. Existe também o processo que não necessita de catalisador, como é o caso do método supercrítico. Todos estes processos são brevemente descritos em seguida.

#### **2.4.1. Processos com catálise alcalina**

A produção de biodiesel via catálise básica é a tecnologia mais empregada industrialmente, por se tratar de um processo rápido (quando comparada com a catálise ácida) mesmo a temperatura ambiente (AZCAN e DANISMAN, 2007). Esta rota proporciona uma conversão em ésteres muito elevada, e os catalisadores básicos são mais facilmente manipuláveis e menos corrosivos às instalações industriais do que os catalisadores ácidos convencionais.

Por outro lado, a catálise básica, na transesterificação de óleos vegetais, produz sabão pela neutralização do ácido graxo livre no óleo e por saponificação do triacilglicerídeo. A formação de sabão é indesejada, pois em parte consome o catalisador, decresce o rendimento do biodiesel, aumenta a viscosidade e dificulta as etapas de separação e purificação (VICENTE *et al.*, 2004).

De acordo com vários autores, para diminuir a possibilidade de ocorrer reações secundárias nas reações de transesterificação com catalisadores alcalinos, são necessários uso de óleos ou gorduras com teores de água abaixo de 0,06% e teor de ácidos graxos livres abaixo de 0,5% (MA e HANNA, 1999; ZHANG *et al.*, 2003; BERCHMANS e HIRATA, 2008; SILVA, 2009).

Dentre os catalisadores básicos que podem ser utilizados na reação de transesterificação, os mais utilizados são os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos, principalmente de sódio e potássio.

#### **2.4.2. Processos com catálise ácida**

Na catálise ácida, os ácidos utilizados para a transesterificação incluem sulfúrico, fosfórico, hidrocloreto e ácidos sulfônicos orgânicos. Embora a

transesterificação por catálise ácida seja mais lenta que a alcalina (MA e HANNA, 1999; SRIVASTAVA e PRASAD, 2000, BALAT, 2010), ela é mais adequada quando o óleo usado tem alta concentração de ácidos graxos livres e água, como é o caso de óleos utilizados para frituras, uma vez que o catalisador ácido homogêneo pode promover a simultânea transesterificação do triglicerídeo e esterificação dos ácidos graxos livres para ésteres de ácidos graxos (PINNARAT e SAVAGE, 2008). O rendimento obtido é muito elevado (99 %), sendo necessárias temperaturas elevadas (acima de 100 °C) e mais de 24 horas para alcançar o referido rendimento (KNOTHE *et al.*, 2002; KNOTHE *et al.*, 2005).

Portanto, a catálise ácida é uma alternativa a básica, todavia ela apresenta desvantagens como taxa de reação mais lenta que a da transesterificação básica, necessidade de maior razão molar álcool: óleo, maior temperatura de reação e corrosão acentuada dos equipamentos, principalmente quando o ácido sulfúrico, que é o catalisador mais comum, é utilizado.

#### **2.4.3. Processo com catalise enzimática**

Nos processos de catalise enzimática, são utilizadas as lipases, que são enzimas usadas para catalisar a hidrólise de gorduras e óleos vegetais, com a formação de ácidos graxos livres, monoglicerídeo, diglicerídeo e glicerol. Por se tratar de biocatalisadores, apresentam algumas vantagens em relação aos demais catalisadores, como: maior seletividade, facilidade de separação do catalisador do meio reacional, menor produção de contaminantes e condições brandas de temperatura e pressão (FACIOLI e GONÇALVES, 1998, ROSA *et al.*, 2010).

As desvantagens deste método enzimático estão no custo das enzimas, que são relativamente caras, mesmo com a possível reutilização dessas enzimas e o alto tempo de reação exigido (MARCHETTI *et al.*, 2007)

Alguns trabalhos na literatura apontam para o emprego de enzimas (lipases) como catalisador para a reação de transesterificação (ISO *et al.*, 2001; FUKUDA *et al.*, 2001; AKOH *et al.*, 2007). Apesar de consideráveis progressos terem sido feitos nos

últimos anos na direção do desenvolvimento de sistemas enzimáticos de baixo custo, no presente momento, o elevado custo da produção e purificação de enzimas e a cinética relativamente lenta do processo tem se tornado o maior obstáculo para a produção em escala de biodiesel com tais biocatalisadores (MADRAS *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2007).

#### **2.4.4. Utilização de catalisadores homogêneos e heterogêneos**

Na catalise homogênea, podem ser empregados catalisadores básicos ou ácidos, ou ainda enzimas na reação; os catalisadores ácidos mais utilizados são os ácidos sulfúricos e fosfóricos, já entre os catalisadores básicos os hidróxidos de metais alcalinos são os mais utilizados. Hidróxidos de sódio e potássio são comumente utilizados em indústrias, uma vez que são relativamente baratos, e também muito ativos (MARTINEZ *et al.*, 2005; MENEGETTI *et al.*, 2006).

Apesar do uso da catálise homogênea ter sido otimizada para a sua aplicação industrial, existe na literatura o consenso de que a recuperação do catalisador homogêneo é muito complicado, resultando em perda do catalisador, sendo, uma séria desvantagem (DABDOUB *et al.*, 2007; XIE *et al.*, 2006).

Na utilização de catalisadores heterogêneos, a recuperação do catalisador é mais simples, o que facilita a separação do catalisador e as etapas de purificação. Outra vantagem é que a catálise heterogênea elimina a possibilidade de formação de sabão (KOUZU *et al.*, 2008).

Muitos catalisadores heterogêneos têm mostrado alta eficiência e atividade na reação de transesterificação e também na esterificação de ácidos graxos livres, porém necessita-se de alta temperatura e pressão, além de longos tempos de residência, o que tem limitado muito a aplicação industrial dos catalisadores heterogêneos (MA e HANNA *et al.*, 1999; VAN GERPEN *et al.*, 2005; CANTRELL *et al.*, 2005).

## 2.5. Transesterificação Supercrítica

Embora a transesterificação com catalisador alcalino apresente a vantagem de usar condições de reação moderada, são necessárias várias lavagens aquosas para remover o catalisador depois da reação. Além disso, segundo Kusdiana e Saka (2004 a,b), os óleos e gorduras utilizados podem conter água e ácidos graxos livres.

Também o uso de um catalisador ácido tem suas desvantagens, porque é menos eficiente quando comparada com a alcalina e a água produzida pela esterificação dos ácidos graxos livres com álcool inibe a transesterificação de glicerídeos (SHARMA *et al.*, 2008).

Vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos para a produção de biodiesel nas vizinhanças do ponto crítico, com o objetivo de desenvolver um processo de transesterificação mais vantajoso (KUSDIANA e SAKA, 2001a,b e c; DERMIBAS, 2002; BUNYAKIAT *et al.*, 2006; HE *et al.*, 2007; KUSDIANA e SAKA, 2004; MINAMI e SAKA, 2006; SILVA *et al.*, 2007).

O ponto a partir do qual não há distinção entre as fases líquida e gasosa de uma substância pura é chamado de ponto crítico. Este ponto é caracterizado pela temperatura crítica,  $T_c$ , pressão crítica,  $P_c$ , e volume molar crítico,  $V_c$ , da substância. Em temperaturas e pressões acima dos valores críticos, o sistema encontra-se uma fase denominada supercrítica onde as propriedades são intermediárias entre as fases gasosa e líquida. Tipicamente a densidade dos fluidos nesta fase é similar àquela da fase líquida, o que reforça o poder solvente da substância neste estado. Por sua vez, a viscosidade, tensão superficial e a difusividade são próximas dos valores de gases, o que melhora as propriedades de transporte do solvente e faz com que limitações de transferência de massa em reações químicas sejam minimizadas quando comparadas com reações em fase líquida (ARAI *et al.*, 2002; MC HUGH e KRUKONIS, 1994). A aplicação de solventes em condições supercríticas ou próximas ao seu ponto crítico é baseada na observação experimental da característica que muitos gases apresentam de melhorar significativamente o seu poder de solubilização quando submetidos a altas pressões (MCHUGH e KRUKONIS, 1994).

A transesterificação com fluido supercrítico pode ser considerado uma alternativa interessante quando comparada a convencional, pois permite uma separação mais fácil dos produtos, altas taxas de conversão dos ésteres de ácidos graxos e tempos de reação mais rápidos (CAMPANELLI *et al.*, 2010).

Este processo tem como objetivo a obtenção de ésteres de ácidos graxos sem a utilização de catalisadores, tornando mais fácil a purificação dos produtos dessa reação em relação às catálises ácida e alcalina. A matéria-prima reage com o álcool em altas pressões e temperaturas, proporcionando homogeneidade, fazendo com que o solvente supercrítico assuma natureza hidrofílica, com baixa constante dielétrica. Dessa forma, os triglicerídeos não polares podem ser bem solvatados pelo fluido supercrítico, formando um sistema monofásico álcool/óleo (MA e HANNA, 1999). Isto pode estar relacionado à alta velocidade de reação deste processo, o qual necessita de tempos relativamente curtos para o alcance de conversões da ordem de 100 % dos triglicerídeos em biodiesel.

Marchetti e Errazu (2008) avaliaram diferentes processos para produção de biodiesel utilizando óleos vegetais com alto teor de ácidos graxos livres, dentre eles, o método supercrítico. Os autores relataram que o método supercrítico é uma boa alternativa para a produção de biodiesel, no entanto, nessa reação também é produzida uma alta quantidade do subproduto glicerina.

Segundo He *et al.*, (2007), o método supercrítico apresenta vantagens em relação às demais metodologias apresentadas para produção de biodiesel, dentre as quais podem ser destacadas:

- Nenhum catalisador é utilizado na reação, assim os processos de purificação são muito mais simples, pois o processo de separação do catalisador e dos produtos saponificados não é necessário;
- A reação supercrítica necessita de um tempo de reação mais curto do que a reação de transesterificação catalítica. A reação de transesterificação catalítica requer, em alguns casos, horas para alcance do equilíbrio da

reação, enquanto o método supercrítico permite que a reação seja conduzida em tempos mais curtos;

- Matérias-primas de baixa qualidade podem ser usadas no método supercrítico, uma vez que elevados teores de ácidos graxos livres e água não apresentam efeito negativo na reação. Os catalisadores utilizados em alguns tipos de reação são muito sensíveis à água e aos ácidos graxos livres.

Algumas desvantagens do método supercrítico foram relatadas por Crawford *et al.*, (2007) como: altas razões de álcool para óleo são necessárias (razões próximas de 1:40), os melhores resultados são obtidos em temperaturas acima de 300 °C e em elevadas pressões de reação, geralmente 200 bar, o que acarreta altos custos de processamento e consumo de energia.

Uma questão que já foi considerada na literatura é a utilização de cossolventes no meio reacional, para oferecer condições mais amenas para as reações, uma vez que diminuiria as limitações de transferência de massa entre as fases líquidas, podendo aumentar deste modo a taxa da reação, devido ao aumento da solubilidade do óleo no álcool (CAO *et al.*, 2005; HAN *et al.*, 2005 e GINOSAR *et al.*, 2006, SILVA *et al.*, 2007). Entretanto Bertoldi *et al.*, (2009) avaliaram o efeito do uso de CO<sub>2</sub> como cossolvente sobre a produção contínua de biodiesel de soja via transesterificação com etanol supercrítico. As condições estudadas foram temperatura de 300 a 350 °C, pressão de 75 a 200 bar, razão molar óleo de soja : etanol 1:10 a 1:40 e a razão mássica CO<sub>2</sub>:substratos de 0:1 até 0,5:1. De acordo com os autores o rendimento em ésteres etílicos diminuiu com o aumento de CO<sub>2</sub> na mistura reacional.

Silva *et al.*, (2010) investigaram o processo contínuo de produção de biodiesel etílico de soja nas condições operacionais de: pressões de 100 a 200 bar, temperatura de 250 °C a 325 °C e razão molar óleo de soja : etanol de 1:10 a 1:40. Avaliou-se a influência da adição de cossolvente CO<sub>2</sub> na reação. Segundo autores a adição do cossolvente não afetou positivamente a conversão em ésteres na reação.

Vários autores estudaram a produção de biodiesel pelo método da transesterificação supercrítica em modo batelada (LEE *et al.*, 2012; HEE *et al.*, 2011; CAMPANELLI., *et al* 2010; TAN *et al.*, 2009 ; SAKA e ISAYAMA *et al.*, 2009, MEEI *et al.*, 2009; SONG *et al.*, 2008; HE *et al.*, 2007).

De acordo com He *et al.*, (2007), o processo em batelada apresenta algumas desvantagens, como: longo tempo de reação quando se comparado ao processo contínuo e baixa qualidade dos produtos formados. Porém esse método apresenta uma maior facilidade de se analisar os compostos monoglicerídeo e diglicerídeo formados nas reações, sendo esse um dos motivos de seu amplo estudo.

As reações em modo contínuo, atualmente estão sendo o motivo de vários estudos, pois são preferíveis para os processos industriais (KUSDIANA e SAKA, 2004; BUNYAKIAT *et al.*, 2005; MINAMI e SAKA, 2006; HE *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2009; MARULANDA *et al.*, 2010 ; VIEITEZ *et al.*, 2011). Através desta configuração é possível manter um melhor controle das variáveis de processo.

Bunyakiat *et al.*,(2005) investigaram a produção contínua de biodiesel, através da transesterificação com metanol supercrítico e óleo de palma. Os autores estudaram o efeito da razão molar óleo: metanol, pressão, temperatura e tempo de residência, os melhores resultados foram encontrados na temperatura de 350 °C, razão molar 1:40 e pressão de 190 bar, onde a conversão encontrada foi de 95 % em aproximadamente 13 minutos de reação.

Silva *et al.*,(2007) desenvolveram um processo contínuo para produção de biodiesel de soja em etanol supercrítico empregando reator tubular em pressões da ordem de 200 bar e temperaturas em torno de 350 °C. A principal vantagem do processo reside no reator tubular, no qual elevadas pressões podem ser mais facilmente controladas e operadas, fornecendo bons rendimentos do processo.

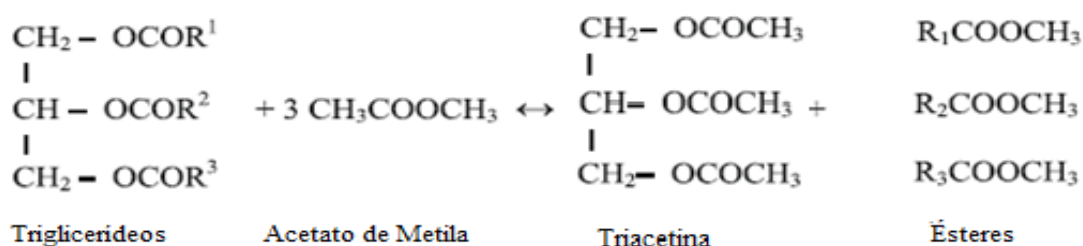
## 2.6. Transesterificação com Acetato de Metila Supercrítico

Uma grande desvantagem do processo de transesterificação supercrítica utilizando o álcool como reagente está associada ao excesso de glicerol produzido, que é uma consequência do aumento da produção de biodiesel realizado nos últimos anos. Consequentemente, isso fez com que o preço do glicerol diminuísse significativamente enquanto o seu custo de purificação permanecesse elevado (GALAN *et al.*, 2009; TACONI e JOHNSON, 2007; SABOURIN-PROVOST e HALLENBECK, 2009).

Sendo assim, a transesterificação supercrítica de triglicerídeos com o acetato de metila oferece uma alternativa promissora para a transesterificação supercrítica com álcool, pois gera como subproduto a triacetina ao invés do glicerol.

Segundo Campanelli *et al.*, (2010) o uso de acetato de metila, em substituição do metanol ou etanol, os quais são geralmente utilizados para a transesterificação supercrítica convencional, é um processo novo, e seu estudo ainda é muito limitado na literatura.

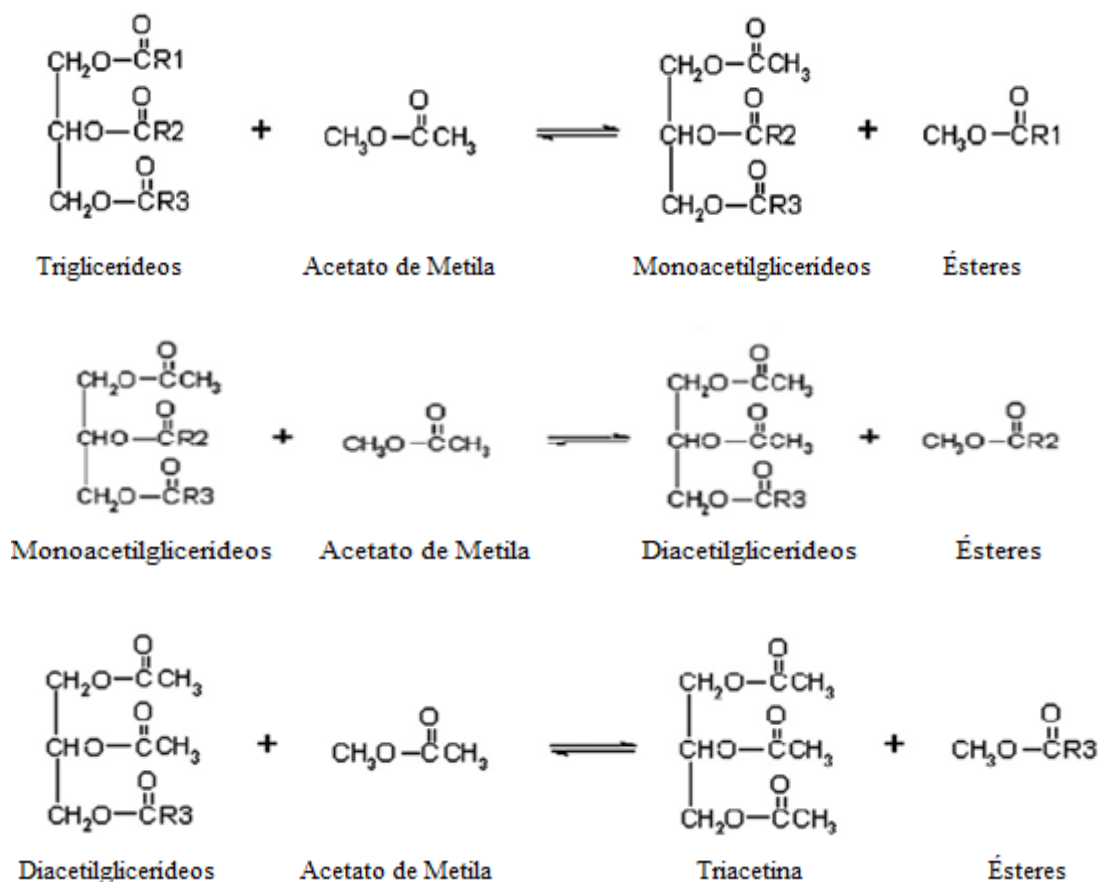
A estequiometria da reação de transesterificação de um triglicerídeo e acetato de metila é mostrado na Figura 2.3. (CAMPANELLI *et al.*, 2010)



**Figura. 2.3.** Representação da reação de transesterificação de um triglicerídeo e acetato de metila para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) e triacetina.



A reação prossegue através de três etapas, com uma molécula de acetato de metila reagindo com cada um dos ácidos graxos dos triglicerídeos até a formação de três ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) e uma molécula de triacetina, como mostrado na Figura 2.4.



**Figura 2.4.** Representação das etapas intermediárias da reação da transesterificação de triglicerídeos com o acetato de metila.

Primeiramente reagem os triglicerídeos e acetato de metila, uma molécula de cada vez, para gerar uma molécula de monoacetilglicerídeo e ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG). Da mesma forma, diacetilglicerídeo e EMAG são gerados a

partir do monoacetilglicerídeo e acetato de metila e finalmente ocorre a formação de triacetina e EMAG a partir do diacetilglicerídeo e acetato de metila.

O fraco desempenho do biodiesel utilizado em países de baixas temperaturas, em termos de viscosidade, ponto de fluidez e estabilidade da oxidação também são alguns dos fatores contribuintes para a sua aplicação ainda limitada (LIAO *et al.*,2009).

Em consequência desse problema, comumente é acrescentado um aditivo no biodiesel para assim melhorar suas propriedades e atender a demanda em países de clima frio.

Recentemente, há inúmeros artigos relatando a conversão do glicerol em aditivos de biodiesel, que além de resolverem o problema do excesso de glicerol no mercado, também tem o potencial de melhorar as propriedades do biodiesel. Por exemplo, García *et al.*,(2008) relataram uma nova classe de acetal derivado do glicerol e acetona, que tem o potencial de ser utilizado como aditivo do biodiesel. Foi comprovado recentemente, que este novo acetal quando adicionado ao biodiesel tem o efeito de aumentar as suas propriedades, tais como viscosidade, estabilidade da oxidação e ponto de fluidez.

Melero *et al.*,(2007) realizaram a acetilação do glicerol, utilizando sílica mesoporosa, para produzir o triacetilglicerol, conhecido como triacetina, sendo que este demonstrou ser um valioso aditivo do biodiesel.

Assim, seria uma perspectiva muito promissora e interessante se os ésteres metílicos de ácido graxos (EMAG) e a triacetina pudessem ser produzidos simultaneamente em uma reação, como ocorre na reação de transesterificação entre o triglicerídeo e o acetato de metila. Isto resolveria alguns problemas com a qualidade do biodiesel, e minimizaria o custo do processamento de aditivos para o biodiesel.

O uso de acetato de metila foi proposto pela primeira vez em uma reação de transesterificação não supercrítica de óleos na presença de um biocatalisador para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos e triacetina simultaneamente, porém esse processo necessitou de um longo tempo de reação, aproximadamente 10 horas, não sendo considerado viável (XU *et al.*,2003).

Orçaire *et al.*,(2006) também utilizaram o acetato de metila em uma reação enzimática com óleo de girassol, mas obtiveram um rendimento baixo de biodiesel, além de um longo período de reação (200 horas) .

Posteriormente, Saka e Isayama (2009) estudaram a viabilidade do potencial de utilização de aceto de metila supercrítico não catalítico (SCMA) com óleo de pinhão manso para produção da mistura de ésteres metílicos de ácido graxo (EMAG) e triacetina, em um curto período de reação. Utilizando um planejamento experimental, os autores constataram que o tratamento supercrítico pode reduzir o tempo de reação significativamente e as propriedades da mistura dos produtos (biodiesel e triacetina) além de melhorar a qualidade do biodiesel cumpriram as normas internacionais requeridas para a produção desse biocombustível.

Assim, a mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos e triacetina tem mostrado ser uma opção viável para resolver as deficiências da produção de biodiesel.

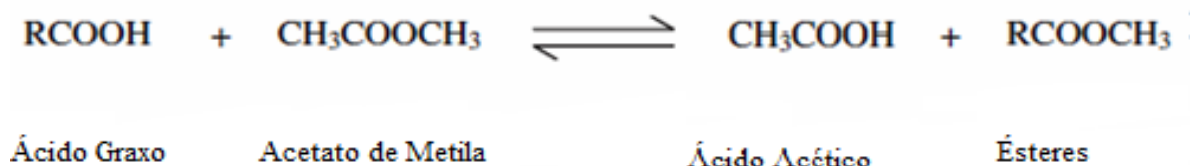
Tan *et al.*, (2010) propuseram a transesterificação com óleo de palma e acetato de metila sob condições supercríticas, e obtiveram rendimentos próximos de 100 % em ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) em um curto tempo de reação.

O método de transesterificação supercrítica com acetato de metila foram estudados por Campanelli *et al.*, (2010) em três diferentes tipos de óleo (óleo de soja, óleo de girassol e óleo de pinhão manso). Foram obtidas taxas de rendimento de aproximadamente 100 % em ésteres metílicos de ácidos graxos na temperaturas de 345 °C, sendo constatado nesse trabalho, que a temperatura influenciou positivamente a reação. O processo com o acetato de metila supercrítico pode, então, ser utilizado com sucesso em óleos com diferentes composições de ácidos graxos bem como o óleo de soja.

Usai *et al.*,(2010) transformaram óleos vegetais, simultaneamente, em biodiesel buscando alto rendimento de triacetina. Esta reação foi catalisada por lipases (*Candida Antarctica*) com rendimentos de 80 % de ésteres de ácidos graxos e triacetina, porém essa técnica necessitou de longo tempo de reação por utilizar catalisador enzimático.

Os ácidos graxos livres no óleo vegetal também reagem com acetato de metila para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) e ácido acético como

está demonstrado na Figura 2.5. De acordo com Saka e Isayama (2009), o ácido acético também pode desempenhar uma função de catalisador ácido para o processo de esterificação.



**Figura 2.5.** Representação da esterificação dos ácidos graxos livres com acetato de metila para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos e ácido acético.

Quando a reação de esterificação utiliza o acetato de metila, cada molécula de ácido graxo produz uma molécula de ácido acético (SAKA e ISAYAMA *et al.*, 2009).

Saka e Isayama (2009) estudaram a hipótese de que o ácido acético poderia desempenhar a função de catalisador ácido na reação. Após a adição de diferentes quantidades de ácido acético (1 a 10% da massa do óleo), observaram, que conforme aumentava o teor de ácido acético, o rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos aumentava gradualmente, em um curto período de tempo. Este fenômeno pode ser explicado através da suposição de que ácido acético exerça uma ação catalítica para a formação dos ésteres metílicos de ácido graxo.

Segundo Campanelli *et al.*, (2010) uma pequena adição de ácido acético melhora a produção global de biodiesel devido ao seu efeito catalítico e por ter a capacidade de reduzir ou retardar a degradação térmica da triacetina.

## 2.7. Subprodutos Glicerol e Triacetina

A produção do subproduto glicerol é inevitável nos processos de transesterificação que utiliza como reagente o álcool para a produção de biodiesel.

Como nos últimos anos a produção de biodiesel aumentou consideravelmente, o glicerol tem sido produzido em excesso.

O processo de produção do biodiesel gera um grande excedente de glicerol. Para cada tonelada do biodiesel, aproximadamente 100 kg de glicerina bruta são geradas como subproduto. Este excedente gera uma queda de preço do produto no mercado, e com a utilização da capacidade instalada de produção de biodiesel, deverá reduzir progressivamente o preço, que atualmente é em torno de US\$ 1.000,00 por tonelada (FALCÃO, 2011).

A quantidade de glicerol, é cerca de 10 % sobre a massa do óleo utilizado (MIC/STI, 1985). Para atender a demanda de biodiesel apregoada pelo PNPB, o acréscimo da disponibilidade de glicerol no mercado, com a implantação do B4 teve um excedente de 210 mil toneladas, e com a introdução do B5 a previsão é de que esta produção aumente para 260 mil toneladas por ano (QUIMICA e DERIVADOS, 2009).

Com base nesses dados, um fato importante a ser considerado é que o preço da glicerina está diminuindo substancialmente em função do desenvolvimento internacional do biodiesel, e esse preço tende a continuar diminuindo, sendo que todo mercado de óleo-químico poderá ser afetado por este motivo (SEMINÁRIO CO-PRODUTOS DO BIODIESEL, 2005).

Embora sejam inúmeras as aplicações industriais da glicerina, principalmente na manufatura de drogas, cosméticos, uretanos, resinas alquídicas, celofane e explosivos, a demanda da glicerina não absorverá grandes aumentos na oferta do produto (MIC/STI, 1985).

Além disso, glicerina quando permanece presente no biodiesel, não sendo totalmente separada, gera uma série de problemas. A queima da glicerina a partir de 180 °C juntamente com o biodiesel pode causar a emissão de acroleína, produto

considerado cancerígeno, portanto é uma substância altamente tóxica para o ambiente. A glicerina também pode formar depósitos no fundo dos tanques de combustível atraindo outros contaminantes como a água, e aumentando assim a corrosão do motor e diminuindo a sua vida útil (KARAOSSMANOGLU *et al.*, 1996). Também pode causar o entupimento dos bicos injetores do motor, e provocam problemas de armazenamento, pois quando o biodiesel é misturado ao diesel de petróleo observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem (LOBO, FERREIRA e CRUZ, 2009).

Por esses motivos, a presença da glicerina no biodiesel é considerada problemática, constatando que a pureza do biodiesel tem um efeito significativo sobre suas propriedades. (OZGULYUCEL e TURKAY, 2003).

Como já citado anteriormente, a produção em larga escala do biodiesel tem um futuro promissor, e com isso um excesso de glicerol será produzido, seria uma alternativa interessante para esse problema uma nova rota para a síntese de biodiesel metílico utilizando o acetato de metila que gera a triacetina como subproduto.

A triacetina é um subproduto do biodiesel com alta relevância, pois possui um valor agregado superior ao do glicerol. Tem como suas principais aplicações a indústria de cosméticos, a indústria de alimentos, a indústria química, além de ser usada como aditivo do combustível de petróleo, ou incluída na formulação do biodiesel, melhorando assim suas qualidades (XU *et al.*, 2005).

Saka e Isayama *et al.*, (2009) avaliaram o efeito da adição de triacetina no biodiesel. De acordo com os autores, a adição de triacetina diminuiu o número de cetanos, aumentou a densidade e viscosidade e aumentou a estabilidade oxidativa do biocombustível.

Groeneveld (2010) realizou uma série de testes com uma mistura de combustível diesel, biodiesel e aditivos. Um dos aditivos utilizados foi 1% de triacetina, em mistura com 4% de biodiesel adicionado ao combustível fóssil padrão (v/v). Essa mistura reduziu 25% em cinzas com economia de 13,8 % de combustível.

O método livre de glicerol, quem tem como subproduto a triacetina, é um processo mais econômico em relação aos processos convencionais, pois a triacetina

pode ser adicionada diretamente ao biocombustível, não necessitando de processos de separação.

## 2.8. Degradação Térmica dos Ácidos Graxos

Nas reações de transesterificação supercríticas, comumente em temperaturas acima de 300 °C, após longo tempo de residência pode se observar um decréscimo no rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos, como relatado por (HE *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2007; SONG *et al.*, 2008; IMAHARA *et al.*, 2008; MEDINA *et al.*, 2011; HEE *et al.*, 2011, VIEITEZ *et al.*, 2010 e VIEITEZ *et al.*, 2011). Devido este fato se torna necessário o estudo da estabilidade térmica dos ácidos graxos.

Em reações que utilizam altas temperaturas ocorrem a formação de produtos da degradação, que são as cetonas, aldeídos, álcoois, hidrocarbonetos e epóxidos, conforme mostra Silva *et al.*, (1999).

Hee *et al.*, (2011) investigaram a decomposição térmica de ésteres metílicos de ácidos graxos em metanol supercrítico nas condições de temperaturas de 325 a 420 °C e pressão de 230 bar. De acordo com os autores os ácidos graxos com cadeia carbônica mais curta e mais saturada possuem maior estabilidade térmica em metanol supercrítico.

Vieitez *et al.*, (2011) reportaram a degradação dos ésteres etílicos de óleo de soja em etanol supercrítico. Em uma transesterificação com etanol supercrítico e óleo de soja, em reator tubular com temperatura variando de 250 °C a 375 °C e pressão de 200 bar, os autores relataram, que com o aumento da temperatura e do tempo de reação, houve o decréscimo da conversão em ésteres etílicos de ácidos graxos.

Knothe (2005) avaliou a estabilidade oxidativa dos ésteres metílicos, e relatou que a condição mais propicia a oxidação é utilização de elevadas temperaturas. De acordo com o autor, os triglicerídeos podem sofrer reações de oxidação, hidrólise, polimerização e pirólise, quando submetidos a elevadas temperaturas por longos de tempo de reação. Foi constatado também que a presença de duplas ligações nas

cadeias carbônicas favorece a oxidação dos ácidos graxos e que o C18:2 (linoleato) e C18:3 (linolenato) são mais susceptíveis a ocorrência de tais reações.

## **2.9. Considerações sobre a Revisão da Literatura**

Neste capítulo procurou-se relatar o estado da arte acerca da produção de biodiesel, com ênfase na transesterificação contínua em condições supercríticas.

A produção de ésteres metílicos de ácidos graxos através da transesterificação supercrítica não catalítica apresenta diversas vantagens em relação aos métodos de transesterificação catalítica: podem ser usadas matérias primas com alto teor de ácidos graxos livres, não é necessário a utilização de catalisador, baixos tempos de reação e a fácil separação dos produtos da reação.

Devido ao aumento de glicerina disponível no mercado, e a necessidade da adição de um aditivo ao biodiesel, verificou-se na literatura uma nova técnica de transesterificação supercrítica com a utilização do acetato de metila.

A utilização do acetato de metila apresenta a vantagem da produção de triacetina, que é considerado um aditivo para o biodiesel, ao invés da produção da glicerina, que exige várias etapas de purificação, sendo, portanto, um processo mais econômico.

Outro aspecto importante relacionado à utilização do acetato de metila é a formação do ácido acético que é produzido através da reação de esterificação que ocorre entre o acetato de metila e os ácidos graxos livres. Esse ácido acético formado age como um catalisador ácido da reação, aumentando assim o rendimento dos ésteres metílicos de ácidos graxos, além da diminuição da degradação térmica.

A estabilidade térmica dos constituintes do meio reacional da transesterificação supercrítica vem sendo muito relatada na literatura, ocorrendo em elevadas condições de temperatura e maiores tempos de residência. Como consequência elevados graus de decomposição dos ésteres metílicos são alcançados, causando o decréscimo no rendimento da reação em termos de ésteres metílicos de ácidos graxos.



Apesar de alguns trabalhos sobre a transesterificação supercrítica com acetato de metila estarem disponíveis na literatura, no entanto, durante a realização deste trabalho, não constatamos na literatura trabalhos a respeito da produção contínua de ésteres metílicos e da decomposição de ésteres metílicos através da transesterificação com acetato de metila supercrítico, o que despertou a motivação para a realização da presente investigação.

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

Neste capítulo são apresentadas as especificações dos materiais, a descrição dos procedimentos e metodologias utilizadas para obtenção dos dados experimentais do presente trabalho. Após descrições dos materiais utilizados nas reações e análises, são apresentados o aparato e procedimentos experimentais adotados para obtenção dos dados experimentais referentes às reações de transesterificação supercrítica com acetato de metila, bem como a análise quantitativa dos ésteres metílicos do biodiesel de soja e de macaúba.

#### **3.1. Especificação dos materiais**

Para as reações de transesterificação foram utilizados como substratos óleo de soja comercial Soya, óleo da polpa de macaúba Cocal Brasil e acetato de metila da Sigma-Aldrich 99 % de pureza, ambos sem nenhum tratamento prévio. As propriedades críticas do acetato de metila, segundo Tan *et al.* (2010) são:  $T_c = 234\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $P_c = 4,69\text{ MPa}$ .

#### **3.2. Caracterização dos Óleos Vegetais**

##### **3.2.1. Ácidos Graxos Totais**

O tratamento com  $\text{BF}_3/\text{MetOH}$  (AOCS Ce 2-66, 1990) e posterior análise por cromatografia gasosa seguindo a normativa EN 14103 (2003) foi aplicada para quantificação dos ácidos graxos totais. Pesou-se 60 mg de amostra em um tubo com tampa de rosca. Após foi adicionado 1,5 mL de solução metanólica de NaOH 0,5 N com uma pipeta graduada. O tubo foi fechado e colocado em um banho, com a água

em ebulição. Após permanecer no banho por 10 minutos, os tubos foram então retirados e adicionou-se com pipeta graduada 2,0 mL da solução metanólica de  $\text{BF}_3$  13-15 % e novamente colocados no banho por 5 minutos. Após o tempo determinado, os tubos foram retirados do banho e resfriaram por 1 minuto. Com uma pipeta graduada foram adicionados 3 mL de heptano e depois foi realizada uma agitação por 30 segundos. Deixou-se decantar para que as fases fossem separadas e com uma pipeta de Pasteur foi retirada a parte superior.

Determinou-se o percentual de ácidos graxos totais utilizando um cromatógrafo a gás Agilent GC 7890 A, equipado com uma coluna capilar ZB-WAX (Zebron), (30 m x 0,25 mm d.i.). As condições foram: injeção split, 1:50; temperatura da coluna: 120 °C, programada até 180 °C numa taxa de 15 °C/min, a uma taxa de 5 °C/min foi elevada até 210 °C e novamente programada até 240 °C numa taxa de 10 °C/min e foi mantida nesta temperatura por 5 minutos; gás de arraste: hélio, a 1,5 mL/min; temperatura do injetor: 250 °C. As amostras foram então injetadas (2 µL) em duplicata.

### **3.2.2. Ácidos Graxos Livres**

Para determinação do percentual de AGL utiliza-se o método de titulação ácido/base Cd 3d-63, recomendado pela AOCS (1998).

### **3.2.3. Teor de água**

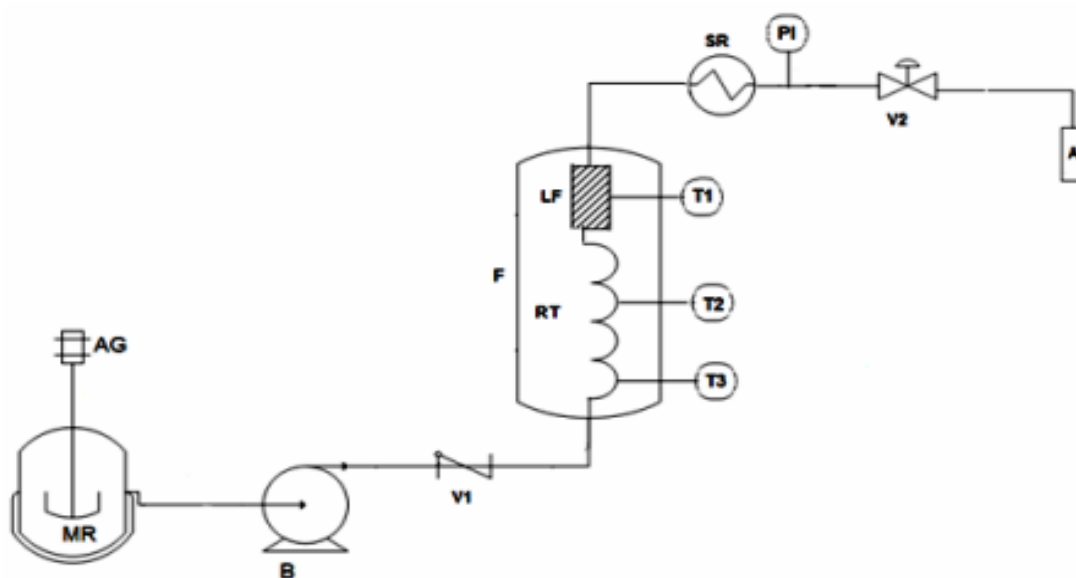
O óleo em estudo teve seu teor de umidade medido pelo método de titulação utilizando reagente de Karl Fischer da marca Fmaia, através de um Titulador Volumétrico Orion (Modelo AF 8). O teor de umidade foi estimado tomando-se por base a quantidade de reagente (com seu respectivo fator de correção) necessária para titular a água presente na alíquota da amostra ensaiada. Para as análises utilizou-se Metanol (HPLC) da marca J.T. Baker.

### 3.3. Aparato e Procedimento Experimental

#### 3.3.1. Descrição do aparato experimental

O sistema experimental utilizado nas reações de transesterificação continua consiste em um reator tubular com alimentação da mistura reacional de óleo de soja ou óleo de macaúba e acetato de metila, sem o uso de catalisador, em condições pressurizadas, a altas temperaturas foi adaptado do módulo experimental construído por Silva *et al.*, (2007)

A Figura 3.1 apresenta um diagrama esquemático do aparato experimental constituído dos seguintes itens:



**Figura 3.1** - Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação supercrítica: (MR) mistura reacional, (AG) agitador mecânico, (B) bomba HPLC, (F) forno, (RT) reator tubular, (LF) leito fixo, (T3) indicador de temperatura na entrada do reator, (T2) indicador de temperatura no meio do reator, (T1) indicador de temperatura na saída do reator (SR) sistema de resfriamento, (V1)

válvula de controle da alimentação, (V2) válvula para controle de pressão e amostragem, (PI) indicador de pressão, (A) amostragem.

**RT 1** - Reator tubular, com 1/4 in de diâmetro externo, 3,2 mm de diâmetro interno em aço inox 316 (Marca Sandvik);

**LF** – Reator de leito fixo de 13 mm de diâmetro interno em aço inox 304 (Marca Sandvik);

**F** – Forno de aquecimento, responsável pelo aquecimento do sistema reacional;

**AG** – Agitador magnético (Marca IKA® RW20 digital). Inserido em frasco contendo a mistura reacional, era utilizado para homogeneizar e manter a mesma sob agitação permanente durante a reação;

**V1** - Válvula de via única (Marca Bras solution). Não permite que a mistura retorne para bomba;

**V2** - Válvula controladora de pressão (Marca Swagelok). Válvula responsável pelo controle da pressão;

**B** – Bomba de deslocamento positivo digital Série III (Marca Acuflow). A bomba é utilizada para deslocar a mistura reacional para a zona de reação. Este tipo de bomba opera com vazão constante (0,1 mL/min a 10 mL/min) e pressão de trabalho de 0 a 414 bar. A bomba é utilizada para deslocar a mistura reacional para a zona de reação e manter a pressão do sistema;

**SR** - Sistema de resfriamento. Composto por um banho de resfriamento (Marca Tecnal, Modelo TE-184). Utilizada para resfriar a mistura reacional antes de ser coletada no sistema de amostragem;

**T** – Medidores de temperatura, termopar sendo o T1 termopar colocado na saída do reator, T2 termopar colocado no meio do reator e T3 termopar colocado na entrada do reator;

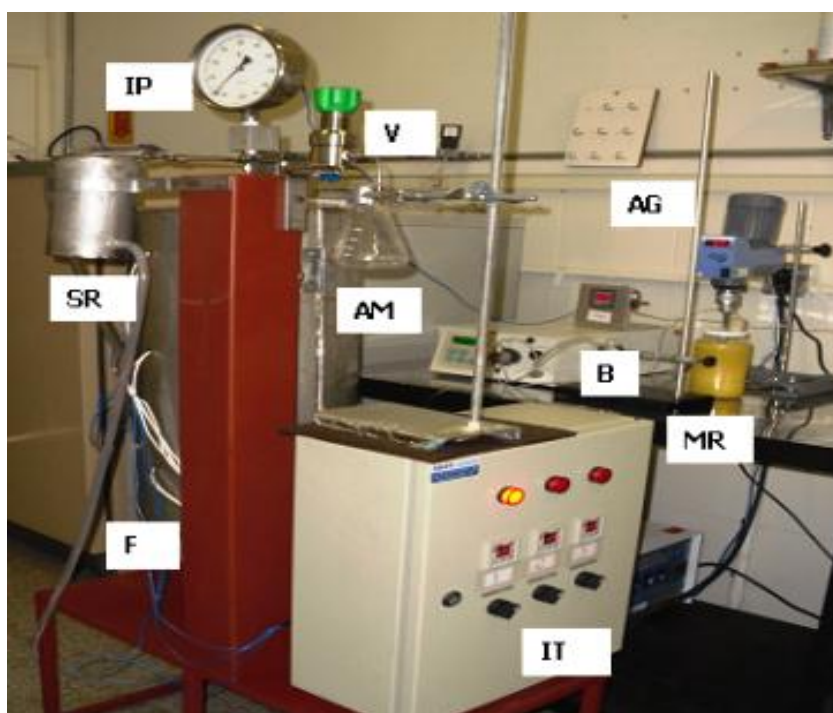
**IP** – Indicador de pressão (Marca Record);

**MR** – Mistura reacional constituída de óleo e acetato de metila em proporções molares determinadas previamente para cada condição reacional;

### AM – Amostragem.

Foram utilizados dois reatores sendo o RT1 de 1/4 in de diâmetro externo e 3,2 mm de diâmetro interno com volume de 50 mL e o LF com 13 mm de diâmetro interno, possuindo o volume de 22 mL. O volume total do sistema foi de 72 mL. O reator de leito fixo (LF) foi recheado com pérolas de vidro com diâmetro de 4,5 mm e 2,5 mm respectivamente, sendo assim o volume efetivo do reator recheado foi de 61 mL para as pérolas de maior diâmetro e 57,7 mL com as pérolas de menor diâmetro.

A vista geral da unidade experimental, e dos reatores utilizados para obtenção dos dados experimentais (acima descrita) é apresentada na Figura 3.2 e 3.3.



**Figura 3.2.** Vista geral da unidade de produção de biodiesel a alta temperatura em modo contínuo. (MR) mistura reacional, (AG) agitador mecânico, (B) bomba HPLC, (F) forno, (RT) reator tubular, (LF) leito fixo, (T3) indicador de temperatura na entrada do reator, (T2) indicador de temperatura no meio do reator, (T1) indicador de temperatura na saída do reator (SR) sistema de resfriamento, (V1) válvula de controle da

alimentação, (V2) válvula para controle de pressão e amostragem, (PI) indicador de pressão, (A) amostragem.



**Figura 3.3.** Vista geral dos reatores utilizados para realização da reação de transesterificação supercrítica. Sendo RT (reator tubular) e LF (reator leito fixo).

### 3.3.2. Procedimento Experimental

O procedimento experimental consistiu no bombeamento contínuo da mistura reacional óleo e acetato de metila (previamente homogeneizada por agitador mecânico) a uma dada razão mássica (óleo: acetato de metila) e vazão volumétrica de alimentação determinada no planejamento de experimentos, até o tempo necessário para preencher todo o sistema com a mistura. Em seguida, foi iniciado o aquecimento do forno até temperatura da reação. A temperatura da reação foi monitorada através dos termopares acoplados ao reator, ligados ao sistema de aquisição de dados e a mesma foi ajustada pelo controlador do forno, até atingir a temperatura desejada. O sistema então foi pressurizado, pelo ajuste da válvula até a obtenção da pressão da reação, sendo está monitorada pela bomba de deslocamento. Todo sistema foi pressurizado, pelo ajuste da válvula até obtenção da pressão desejada.

A carga foi então resfriada, por um sistema de resfriamento, e em seguida foram realizadas as coletas das amostras, em torno de 0,5 gramas, para análise de ésteres metílicos de ácidos graxos.

As coletas foram realizadas em frascos de amostragem (previamente pesados) em sextuplicada, depois de estabelecidas temperatura e pressão de reação e decorridos um tempo e meio de residência.

### 3.4. Quantificação de Ésteres por Cromatografia Gasosa

Neste trabalho, o rendimento da reação foi considerado como sendo o rendimento em ésteres metílicos de ácido graxo. A quantificação dos ésteres foi baseada no método de padronização interna utilizando heptadecanoato de metila como padrão interno.

Procedia-se a evaporação do acetato de metila não reagido das amostras em estufa NOVA ETICA 400/4ND na temperatura de 75 °C até obtenção de peso



constante. Em seguida, amostras eram previamente preparadas, transferindo-se as mesmas do frasco de amostragem para balão volumétrico de 10 mL com a adição de 1 mL de álcool etílico e aproximadamente 9 mL de n-heptano. Após, transferia-se 80 µL desta solução para balão volumétrico de 1 mL, a fim de obter uma concentração de 4000 ppm e adicionava-se o padrão interno (metil heptadecanoato) na concentração de 1000 ppm, utilizando como solvente n-heptano. Esta metodologia foi adaptada do trabalho de Silva *et al.*, (2007).

A solução era então injetada (2 µL) em duplicata em um cromatógrafo a gás Agilent GC 7890 A, equipado com detector de ionização de chama e coluna capilar ZB-WAX (Zebron), (30 m x 0,25 mm d.i.). As condições de programação de temperatura iniciava-se em 100 °C, seguido pelo aquecimento a 8 °C/min até 230 °C permanecendo nessa temperatura por 3 minutos, com taxa de split de 1:50 e com temperatura do injetor e do detector de 250 °C.

A partir dos picos cromatográficos dos ésteres e suas respectivas áreas, foi calculado o percentual da conversão em ésteres metílicos de ácidos graxos, através da Equação (3.1), conforme metodologia apresentada por Silva *et al.*, (2007).

$$Esteres(\%) = \left( \frac{\sum A - API}{API} \frac{CPI}{C_{amostra}} \right) * 100 \quad (3.1)$$

onde:

$\sum A$  = Somatório das áreas correspondentes aos picos dos ésteres (C14:0 à C24:0) e do padrão interno (C17:0);

$A_{PI}$  = Área do padrão interno (C17: 0 – Heptadecanoato de metila);

$C_{PI}$  = Concentração do Padrão Interno na amostra injetada [mg/L];

$C_{amostra}$  = Concentração da amostra injetada [mg/L].

Após o cálculo da quantidade de ésteres metílicos de ácidos graxos presentes na amostra através da Equação (3.1), foi calculado o rendimento em ésteres metílicos

de ácidos graxos ( $Y_{EMAG}$ ) da reação pela Equação (3.2), conforme Campanelli *et al.*, (2010).

$$Y_{EMAG}(\%) = 100 \times \frac{\text{Massa de EMAG presentes na amostra}}{\text{Massa de óleo alimentado na reação}} \quad (3.2)$$

Segundo Campanelli *et al.*, (2010), conforme a Equação (3.2) o valor máximo teórico para o rendimento global de biodiesel (ésteres metílicos de ácido graxo e triacetina) é de 125 %.

### 3.4.1. Decomposição dos Ácidos Graxos

As amostras foram tratadas com  $\text{BF}_3/\text{MeOH}$  (AOCS, 1990) a fim de derivatizar todos os ácidos graxos (mono-, di- e triglicerídeos, ácidos graxos livres e ésteres etílicos) em seus correspondentes ésteres metílicos, e analisadas conforme condições cromatográficas descritas pela EN 14103 (2001). Para avaliar a porcentagem de decomposição, admitiu-se que o ácido palmítico não era passível de degradação, considerando sua alta estabilidade (HE *et al.*, 2007; IMAHARA *et al.*, 2007). A decomposição foi calculada de acordo com a Equação (3.3), e descrita por VIEITEZ *et al.*, 2010; VIEITEZ *et al.*, 2011 e BERTOLDI *et al.*, 2009:

$$\text{Decomposição (\%)} = 100 \times \left[ 1 - \left( \frac{\sum P_i}{P_{160}} \right)_s \times \left( \frac{P_{160}}{\sum P_i} \right)_o \right] \quad (3.3)$$

onde,

$\Sigma P_i$  = é o somatório da porcentagem de todos os ésteres etílicos de ácidos graxos;

P16:0 = é a porcentagem de C:16, e o “s” e “o” subscritos indicam que as expressões entre ambos foram calculadas considerando a composição do produto das amostras e o óleo original, respectivamente.

### 3.5. Condições Experimentais

A transesterificação não catalítica de óleos vegetais se caracteriza pelas condições supercríticas utilizadas, ou seja, em condições acima do ponto crítico de temperatura e pressão da substância, para o acetato de metila. Tais condições são atingidas acima de 234 °C e 4,69 MPa (Tan *et al.*,2010). Saka e Isayama (2009) constataram que temperaturas inferiores a 300 °C conduzem a um baixo rendimento de ésteres e superiores a 380 °C acarretam em degradação dos produtos da reação. Tan *et al.*,(2010) observou que o rendimento na conversão de ésteres metílicos foi maior na temperatura de 400°C. Segundo Campanelli *et al.*, (2010) a temperatura influenciou positivamente a reação, obtendo maiores rendimentos com a temperatura de 345 °C. Por essas razões optou-se avaliar o efeito da temperatura dentro da faixa de 325°C-400°C.

Através dos trabalhos que investigaram a influência da pressão na conversão em ésteres metílicos de ácidos graxos em condições supercríticas, notou-se que esta variável não apresentou efeito pronunciado na conversão de ésteres. De acordo com Campanelli *et al.*,(2010) que avaliaram o efeito da pressão na reação em batelada com óleos vegetais e acetato de metila supercrítico, pressões acima de 200 bar não exerceram efeito benéfico no rendimento, e pressões abaixo desta, apresentaram um rendimento desprezível.

Bunyakiat *et al.*,(2006) em seu estudo relataram que a pressão não tem influência na conversão da reação de produção de ésteres metílicos em modo contínuo, sendo que os mesmos obtiveram em razão molar óleo: metanol de 1:24 e

temperatura de 350 °C, 65,8% de conversão em ésteres metílicos a 100 bar e 67,8 % a 190 bar.

Devido a estes estudos, neste trabalho, não se avaliou o efeito da pressão, sendo a mesma fixada em 200 bar em todos os experimentos.

A razão molar (óleo: acetato de metila) apresenta influência significativa no rendimento em ésteres nas reações de transesterificação. Foi avaliado neste trabalho o efeito da razão mássica do óleo de soja e do óleo de macaúba com acetato de metila na faixa de 1: 2 a 1:5. Para o óleo de soja, a razão mássica 1:2 corresponde a uma razão molar de 1:20, tal como a razão mássica 1:4 refere-se a razão molar 1:40, e por fim a razão mássica 1:5 corresponde a razão molar de 1:60.

O tempo de residência para cada condição foi determinado em função do volume do reator e vazão volumétrica da alimentação da mistura reacional.

$$t = \frac{V}{F} \quad (4)$$

Onde;

t = tempo de residência;

V = volume do reator (mL);

F = vazão volumétrica dos reagentes (mL/min)

A influência desta variável será estudada pelo ajuste da vazão de alimentação da carga ao reator, na faixa de 1,28 a 3,2 mL/min. Vazões acima de 4 mL/min, acarretam em tempos de residência muito reduzidos e vazões abaixo de 0,8 mL/min não possibilitam que a mistura reacional seja alimentada de forma homogênea no reator, dado a dificuldades de deslocamentos pela bomba.

Com base nas considerações acima, os valores das variáveis de interesse neste trabalho são apresentadas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1.** Valores das variáveis de processo investigadas neste trabalho.

<b>Variável</b>	<b>Valores</b>
Temperatura (°C)	325 - 350 - 375- 400
Pressão (Bar)	200
Razão mássica (óleo: acetato de metila)	1:2 - 1:4 - 1:5
Vazão volumétrica de alimentação (mL/min)	1,28 – 1,60 – 2,4 – 3,2

Foram realizados testes preliminares para avaliar a transferência de massa no reator. Esses testes realizados foram conduzidos no reator com leito fixo (LF), com o objetivo de avaliar o efeito da transferência de massa sobre o rendimento da reação de transesterificação supercrítica de óleo em acetato de metila.

Os testes foram realizados recheando o reator com pérolas de vidro de menor diâmetro (2,5 mm), com pérolas de vidro de maior diâmetro (4,5 mm) e com o reator sem a adição de recheio. Fixou-se a temperatura em 325 °C, a pressão em 200 bar e a razão mássica óleo: acetato de metila 1:2, variando o recheio do reator para pérolas de maior diâmetro (com o volume do reator de 60,7 mL), pérolas de menor diâmetro (com o volume do reator 57,7 mL) e sem recheio (com o volume do reator de 72 mL).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados da investigação na reação de produção não catalítica de ésteres metílicos a partir de óleo de soja e óleo de macaúba em modo contínuo utilizando acetato de metila em condições supercrítica, avaliando o efeito da temperatura, tempo de residência e razão mássica óleo: acetato de metila sobre o rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos. Também foi investigada a estabilidade dos componentes do meio reacional, com o intuito de avaliar a ocorrência da degradação dos ácidos graxos em altas temperaturas e longos tempos de reação.

### 4.1. Caracterização dos Óleos Vegetais

Na Tabela 4.1 são apresentadas as composições químicas do óleo de soja e do óleo de macaúba.

Analisando a Tabela 4.1 podemos verificar as diferentes composições químicas dos respectivos óleos. O éster majoritário no óleo de soja é o ácido linoleico (C 18:2) e o éster majoritário no óleo de macaúba é o ácido oleico (C 18:1), ambos insaturados.

Podemos também observar a diferença significativa entre a acidez dos óleos. O óleo de soja apresentou um índice de acidez consideravelmente menor do que o óleo de macaúba, por se tratar de um óleo comestível. O óleo de macaúba apresenta um índice de acidez de 79.24 mg KOH/g enquanto o óleo de soja apresenta 0,20 mg KOH/g de índice de acidez.

**Tabela 4.1.** Composição do óleo de soja (Soya) e do óleo de macaúba (Cocal Brasil) utilizados como substrato, considerando os ácidos graxos totais, índice de acidez e teor de água.

<b>Composição Química</b>	<b>Óleo de soja (%)</b>	<b>Óleo de Macaúba (%)</b>
C 16:0 Ácido Palmítico	10.80	14.87
C 16:1 Ácido Palmitoleico	-	3.96
C 18:0 Ácido Esteárico	3.80	1.09
C 18:1 Ácido Oleico	27.70	67.38
C 18:2 Ácido Linoleico	50.80	12.16
C 18:3 Ácido Linolênico	4.40	0.55
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0.20	79.24
Teor de água	0.04	0.70

Cunha (2010), determinou o índice de acidez do óleo de soja para a produção de biodiesel. De acordo com autores, o índice de acidez foi de 0,104 mg KOH/ g, valores próximos aos obtidos neste trabalho.

Amaral *et al.*,(2011) analisou a composição de ácidos graxos no óleo de macaúba e de acordo com autores, a quantidade de ácido oléico encontrada foi de 69,07 %, sendo o ácido oleico predominante no óleo de macaúba. Neste trabalho, o resultado foi semelhante, sendo obtidos 67,38 % de ácido oléico no óleo de macaúba.

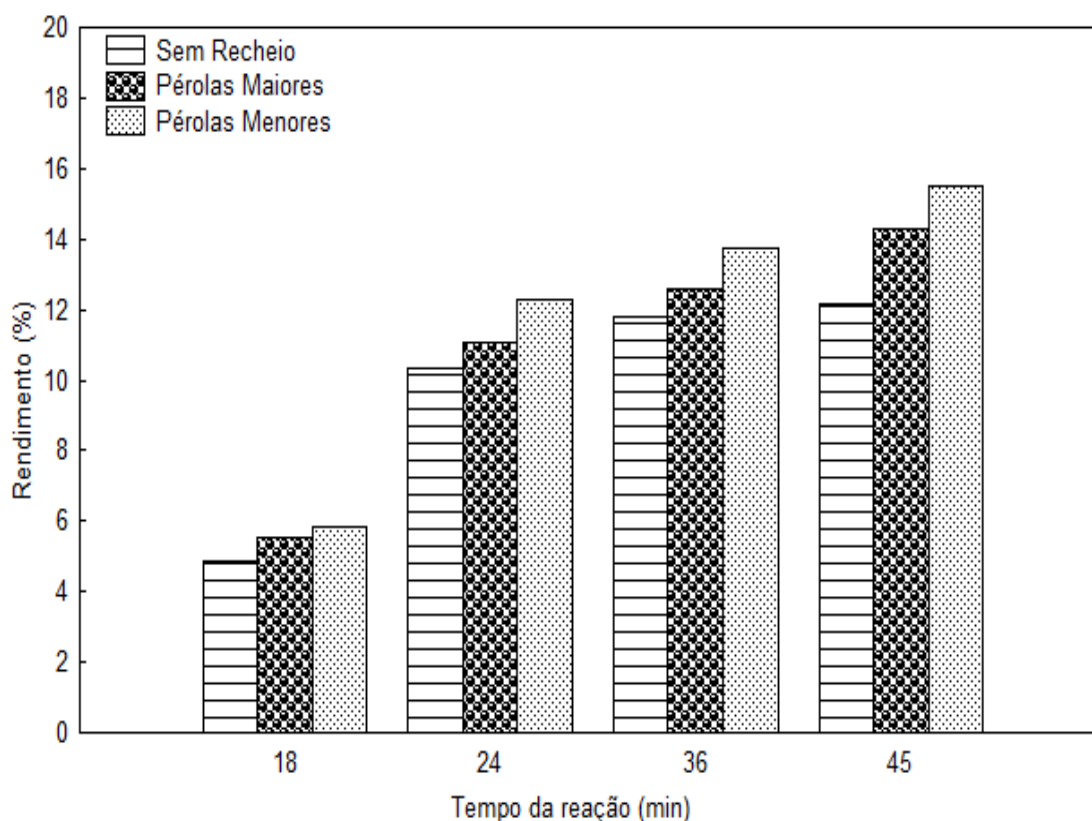
## 4.2. Efeito da Transferência de Massa

O efeito da transferência de massa sobre a reação de transesterificação supercrítica do óleo de soja e acetato de metila, na temperatura de 325 °C, pressão de 200 bar e razão mássica de 1:2 foi avaliada através da adição de pérolas de vidro no reator. A Figura 4.1 mostra os resultados em termos de rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos para o estudo dos diferentes recheios adicionados no reator.

Os testes para avaliação da transferência de massa foram analisados estatisticamente utilizando o software SAS 9.1.3 (SAS Institute) e não apresentaram diferença significativa entre si ao nível de 5 %.

Para os resultados apresentados na Figura 4.1, podemos notar que houve uma pequena diferença no rendimento em ésteres metílicos dos experimentos, sendo que o maior rendimento, 16 %, foi obtido no reator recheado com pérolas de menor diâmetro, no tempo de reação de 45 minutos, para o reator sem recheio o rendimento da reação nas mesmas condições foi de 12 %.





**Figura 4.1** - Efeito do recheio sobre o rendimento da reação a pressão de 200 bar e razão mássica óleo de soja: acetato de metila de 1:2 e temperatura de 325 °C.

Através dos resultados apresentados na Figura 4.1 observa-se que o reator de leito fixo recheado com pérolas de menor diâmetro apresentou maior influência na transferência de massa no sistema reacional, uma vez que intensificou e aumentou a área de contato entre os substratos utilizados na reação, devido ao menor volume do reator, aumentando assim o rendimento da reação em ésteres metílicos.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho (Figura 4.1), os próximos experimentos foram realizados recheando o reator de leito fixo com as pérolas de vidro de menor diâmetro (2.5 mm).

Su *et al.*, (2010) estudaram a reação de nitração em reatores com leito recheados e reatores com leitos não recheados, para avaliar o efeito da transferência de massa. De acordo com autores, os reatores recheados alcançaram maiores

percentuais de conversão na reação, apresentando assim, um melhor desempenho na transferência de massa.

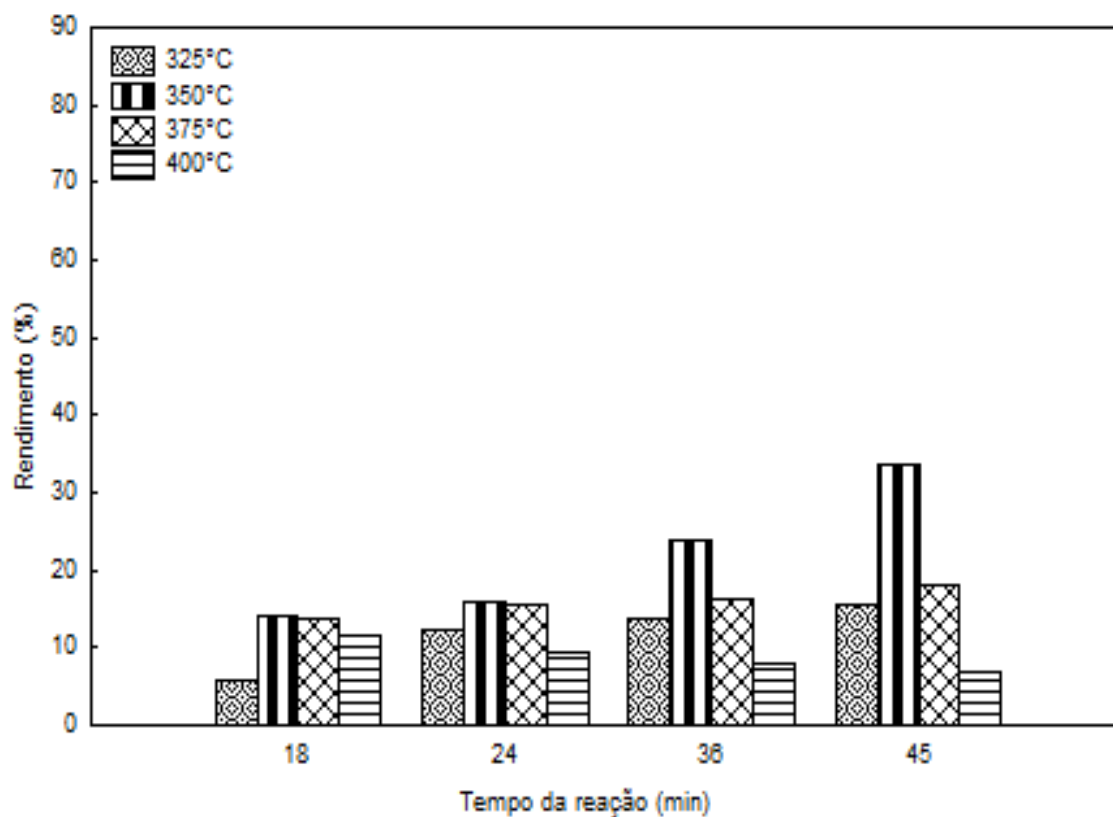
Ataya *et al.*, (2008) relataram o processo de transferência de massa através da transesterificação catalítica de óleo de canola e metanol. De acordo com os autores os experimentos foram realizados utilizando um reator contínuo sem recheio e um reator contínuo recheado com pérolas de vidro de diferentes diâmetros. Foi analisado o efeito do diâmetro das pérolas de vidro sobre a conversão da reação, e os autores constataram que a transferência de massa aumenta à medida que o diâmetro da pérola de vidro diminui consequentemente a conversão em ésteres metílicos de ácidos graxos é maior em reatores recheados com pérolas de vidro de menor diâmetro.

### **4.3. Efeito das variáveis de processo na transesterificação do óleo de soja com acetato de metila supercrítico.**

A seguir estão descritos os resultados referentes às reações de produção não catalítica de biodiesel a partir de óleo de soja em modo contínuo utilizando acetato de metila supercrítico.

#### **4.3.1. Temperatura**

A fim de avaliar o efeito da variável temperatura sobre o rendimento em ésteres metílicos manteve-se fixa a razão mássica de óleo de soja: acetato de metila em 1:2 pressão em 200 bar, nas temperaturas de 325 °C, 350 °C, 375 °C e 400 °C, variando a vazão de alimentação da mistura reacional no reator, o que possibilitou a obtenção do gráfico de rendimento em função do tempo da reação, apresentado na Figura 4.2.



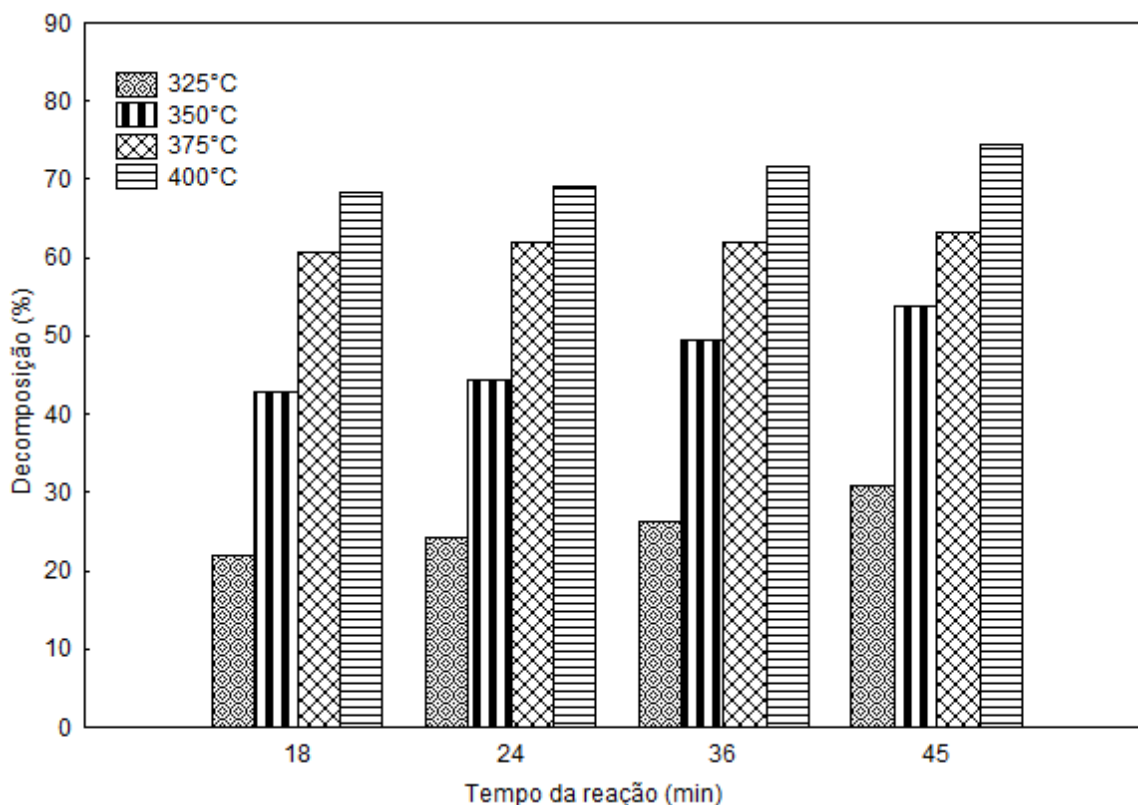
**Figura 4.2** - Efeito da temperatura sobre o rendimento da reação a pressão de 200 bar e razão mássica óleo: acetato de metila de 1:2.

É possível observar a partir da Figura 4.2 que a temperatura exerce efeito positivo no rendimento da reação até a 350 °C. A 325 °C se atinge o rendimento de 16 % em aproximadamente 45 minutos de reação, enquanto que obtém-se 34 % em 45 minutos de tratamento supercrítico a 350 °C, constando-se que o rendimento da reação aumenta com o tempo de residência, porém este comportamento não foi observado na temperatura de 400 °C, onde se verifica a ocorrência de um ponto máximo próximo a 18 minutos e posteriormente houve um decréscimo. Podemos observar que o aumento da temperatura a 400 °C, juntamente com o aumento do tempo da reação diminuiu o rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos da reação.

Tan *et al.*, (2010) estudaram a transesterificação supercrítica no modo batelada do óleo de palma com acetato de metila nas temperaturas de 360 °C a 400 °C e razão molar 1:30 a 1:50. De acordo com os autores, a temperatura tem grande influência no rendimento em ésteres metílicos. Eles relataram que uma alta temperatura induz a uma taxa de reação mais rápida quando se comparada a uma reação com temperatura mais baixa. Na temperatura de 360 °C e razão molar 1:30 o rendimento foi de aproximadamente 40 % . O maior rendimento em ésteres metílicos foi obtido na temperatura de 400 °C e razão molar 1:30, com rendimentos próximos de 100 % em ésteres metílicos de ácido graxos.

Avaliando o efeito da variável temperatura neste trabalho, constata-se que a temperatura de 350 °C foi a que apresentou maior rendimento (34 %) na razão mássica de 1:2 e pressão 200 bar, em 45 minutos de reação. Estas condições foram as mais adequadas para condução da reação de produção contínua de biodiesel, dentro do intervalo de estudo da variável temperatura.

A Figura 4.3 apresenta os resultados obtidos na análise de decomposição para as temperaturas de 325 °C, 350 °C, 375 °C, 400 °C, pressão de 200 bar e razão mássica 1:2.



**Figura 4.3** - Efeito da temperatura sobre a decomposição da reação a pressão de 200 bar e razão mássica óleo de soja: acetato de metila de 1:2.

De acordo com a Figura 4.3, os resultados demonstram que em todas as temperaturas estudadas ocorrem elevados graus de decomposição dos componentes graxos, causando o decréscimo no rendimento da reação em termos de ésteres de ácidos graxos, limitando a aplicação do método supercrítico nestas condições. Deste modo, intensificando a importância do estabelecimento de condições mais amenas para condução da transesterificação supercrítica de óleos vegetais.

Na Figura 4.3 verificamos que a temperatura de 375 °C obteve aproximadamente 63 % de decomposição dos ésteres metílicos em 45 minutos de reação, e através da Figura 4.2 notamos que o rendimento obtido nessas condições foi de aproximadamente 13 %. Esse baixo rendimento obtido nesta reação foi devido ao

alto grau de decomposição que essa reação apresentou, causando o decréscimo do rendimento de ésteres metílicos com o aumento da temperatura da reação.

O mesmo fato aconteceu na temperatura de 400 °C, onde podemos constatar a influência da decomposição dos ésteres metílicos no rendimento da reação. A alta temperatura causou uma decomposição de 74 % em 45 minutos de reação, o que resultou no baixo rendimento em ésteres metílicos da reação, aproximadamente 8 %.

Kusdiana e Saka (2001b) conjecturam que em temperaturas elevadas, após certo período de tempo, possa ocorrer a degradação dos produtos da reação, ocasionando a redução da conversão da mesma.

Medina *et al.*, (2011) avaliaram a degradação térmica dos ésteres metílicos, durante a produção de biodiesel com metanol em condições supercríticas no reator em batelada. A faixa de temperatura estudada foi de 250 a 350 °C, pressão de 120 a 430 bar e tempo de reação de 15 a 90 minutos. Os autores relataram que a partir da temperatura de 300 °C ocorreu a degradação térmica dos ésteres metílicos de ácidos graxos e essa degradação aumentou, com o aumento da temperatura.

Vieitez *et al.*, (2010) investigaram a decomposição de ácidos graxos na reação de transesterificação supercrítica com óleo de soja em metanol e na reação supercrítica com óleo de soja em etanol. As reações ocorreram em reator tubular, na faixa de temperatura de 250 °C a 350 °C, pressão de 200 bar e razão molar 1: 40. Os autores constataram que em temperaturas acima de 300 °C ocorreu o fenômeno da decomposição dos ácidos graxos em ambas as reações. A maior decomposição ocorreu na reação que utilizou o metanol na temperatura de 350 °C e tempo de residência de 45 minutos, na qual houve 36 % de decomposição dos ácidos graxos. Quando se utilizou o etanol na reação, a decomposição nas mesmas condições foi de 26 %. De acordo com autores, o maior percentual de decomposição observado nas reações com metanol, deve se ao fato que os ésteres metílicos de ácidos graxos apresentam menor estabilidade oxidativa do que os ésteres etílicos de ácidos graxos.

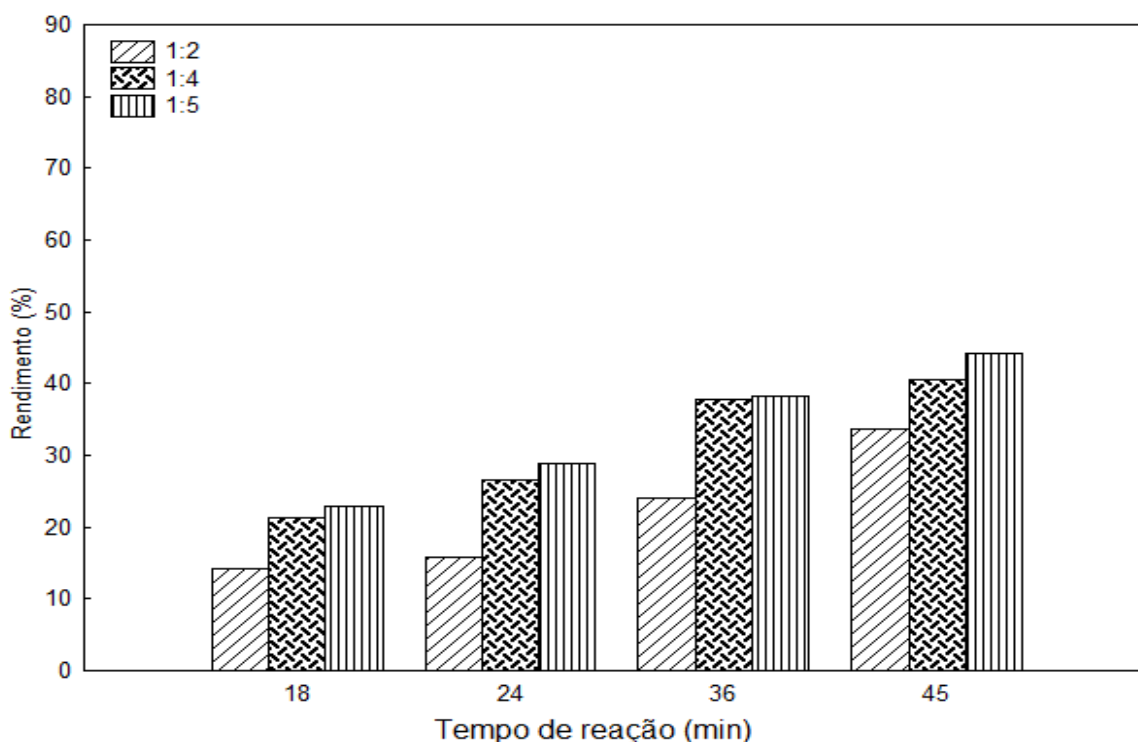
As decomposições dos ácidos graxos obtidas neste experimento foram significativamente maiores quando comparadas com as decomposições de ácidos graxos nas reações com metanol obtidas por Vieitez *et al.*, 2010, possivelmente ligada

ao fato de que no presente trabalho, utilizou-se o reagente acetato de metila, o que causou maior efeito de degradação dos ácidos graxos.

Os mesmos autores avaliaram a influência da degradação em uma reação de transesterificação supercrítica em modo contínuo com óleo de mamona e etanol, nas condições de pressão 200 bar, razão molar 1:40 e temperatura de 250 °C a 375 °C. Na temperatura de 300 °C os autores observaram um grau de decomposição de 23 %, em 45 minutos de reação, sendo que com o aumento da temperatura para 375 °C verificou-se um grau de decomposição de aproximadamente 90 %, em 45 minutos de reação. De acordo com autores, esse alto grau de decomposição verificado na reação, é devido ao óleo de mamona apresentar em sua composição um grupo hidroxila na cadeia do ácido ricinoléico, o que proporcionou aos ácidos graxos menor estabilidade (VIEITEZ *et al.*, 2011).

#### **4.3.2. Razão mássica óleo: acetato de metila**

Os experimentos para o estudo do efeito da variável razão mássica óleo de soja: acetato de metila foram realizado a 200 bar na temperatura de 350 °C, pois nesta temperatura foram alcançados melhores rendimentos na etapa anterior. A Figura 4.4 apresenta os resultados obtidos para as razão mássicas de 1:2, 1:4 e 1:5.



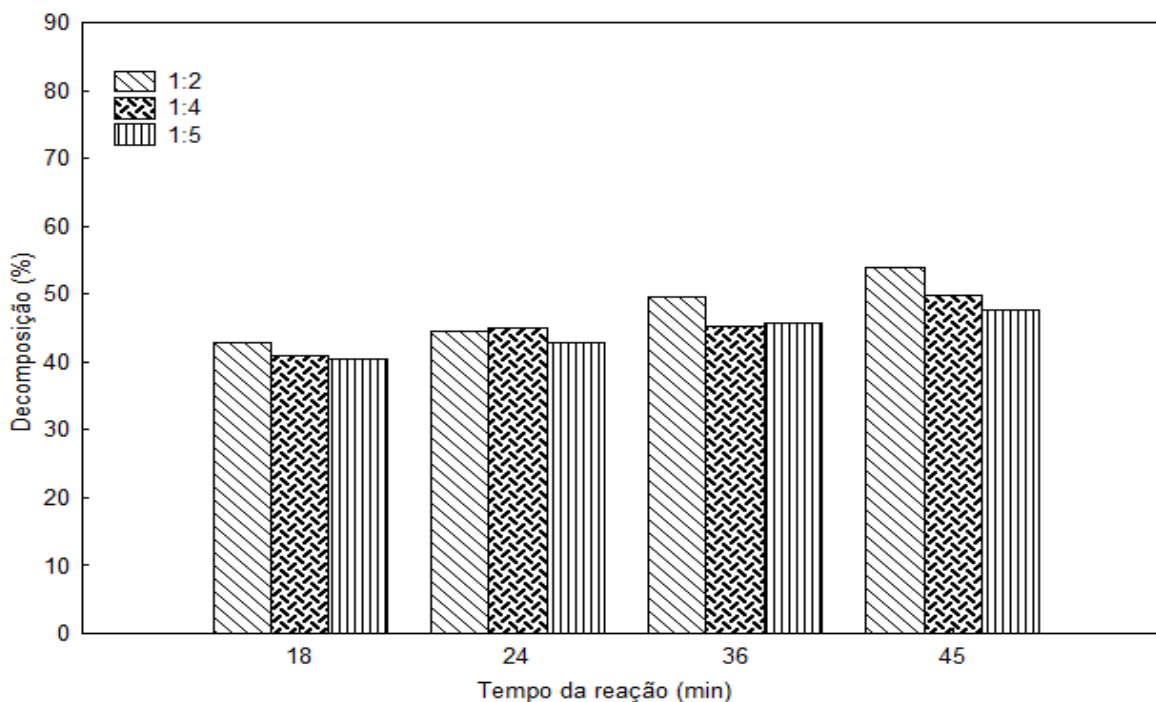
**Figura 4.4** – Efeito da razão mássica óleo de soja: acetato de metila sobre o rendimento da reação, para pressão de 200 bar e temperatura de 350 °C.

Através dos resultados obtidos na temperatura de 350 °C, conforme a Figura 4.4 nota-se que o rendimento da reação aumenta com o aumento da quantidade de acetato de metila no sistema. Para um tempo de reação de 45 minutos, aproximadamente 50 % de rendimento é obtido para a razão mássica de óleo: acetato de metila de 1:5, enquanto que para o mesmo tempo de reação utilizando a razão mássica de 1:2, obtém-se 34 % de rendimento em ésteres metílicos.

Quando se utiliza razões molares maiores, uma grande quantidade de acetato de metila está presente na mistura, o que leva o equilíbrio da reação se deslocar na direção da formação dos produtos, aumentando a estabilidade do éster o rendimento da reação.



A Figura 4.5 apresenta os resultados obtidos na análise de decomposição para temperatura de 350 °C na pressão de 200 bar e razões mássica de 1:2, 1:4 e 1:5.



**Figura 4.5**– Efeito da razão mássica óleo de soja: acetato de metila sobre a decomposição da reação, para pressão de 200 bar e temperatura de 350 °C.

Pode ser visto pela Figura 4.5, que a razão molar tem efeito sobre a decomposição nas condições consideradas. Maiores percentuais de decomposição são observados para razão mássica óleo: acetato de metila de 1:2. Deste modo, em tempos de residência de 45 minutos, percentuais de decomposição de 53 %, 49 % e 47 % foram obtidos nas razões mássicas de 1:2, 1:4 e 1:5 respectivamente.

De acordo com a Figura 4.5, os valores de decomposição para diferentes tempos de reação e diferentes razões mássicas são próximos, podendo então ser salientado que a diferença entre os rendimentos encontrados na Figura 4.4 é devido ao deslocamento do equilíbrio da reação, e não ao fenômeno de decomposição.

Analisando o efeito da variável razão mássica óleo de soja: acetato de metila na condição estudada (Figura 4.5) nota-se que a razão mássica óleo de soja: acetato de metila 1:5 obteve os melhores rendimentos de ésteres metílicos de ácidos graxos. Porém na razão mássica de 1:4, o rendimento na produção de ésteres metílicos é satisfatório, o que diminui a quantidade de acetato de metila utilizado no processo, deste modo, para as variáveis estudadas no processo, a razão mássica óleo de soja: acetato de metila de 1:4 pode ser considerada como a condição mais adequada para condução da reação de síntese biodiesel.

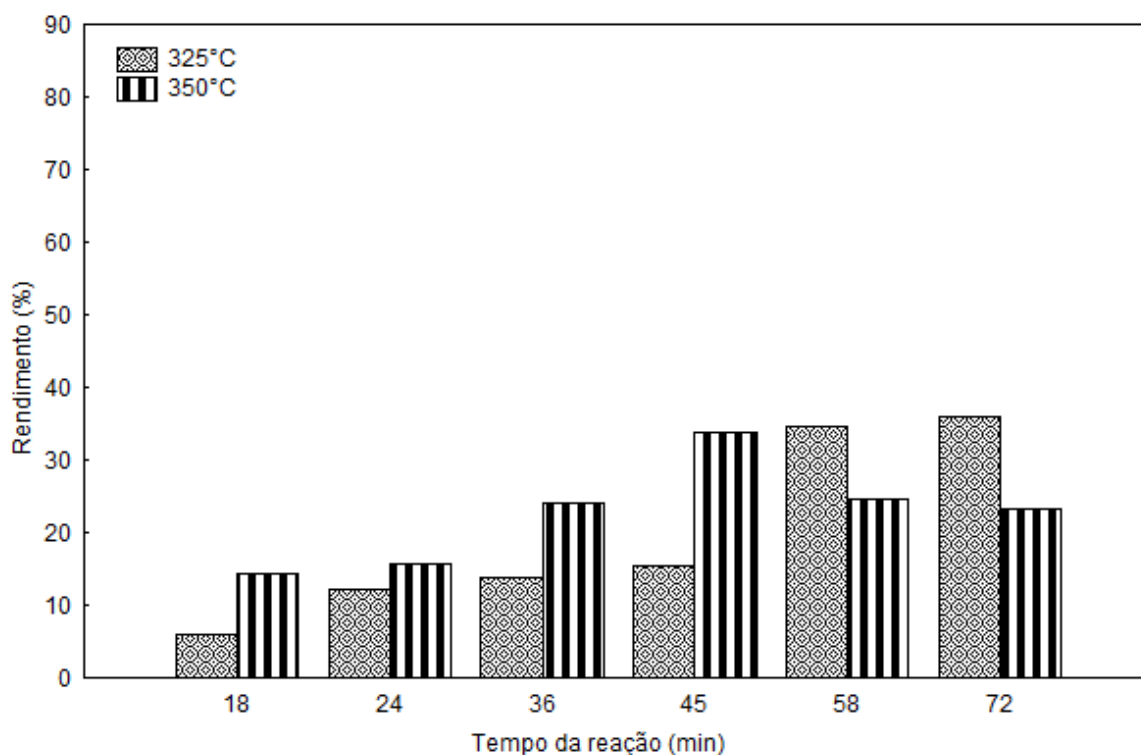
Tan *et al.*, (2011) avaliaram o efeito da razão mássica na reação de transesterificação em batelada de óleo de soja em acetato de metila supercrítico a 400 °C, no intervalo de 1:2 a 1:5. Os autores observaram que o rendimento aumentou de acordo com o aumento da razão mássica até a proporção da razão mássica de 1:3. De acordo com os autores, o rendimento sofre uma redução quando se utiliza uma alta relação de razão molar no método com acetato de metila supercrítico na reação.

Silva *et al.*, (2010) estudaram a influência da razão molar na decomposição dos ácidos graxos em uma reação contínua de transesterificação supercrítica com óleo de soja e etanol. A faixa de temperatura estudada foi de 250 °C a 325 °C, pressão de 100 bar a 200 bar e razão mássica de 1:0,6 a 1:2. De acordo com autores, a razão mássica óleo de soja: etanol influenciou a decomposição dos ácidos graxos, na temperatura de 325 °C. Taxas mais elevadas de decomposição foram observadas para a razão molar de 1:0,6 em maiores tempos de residência (45 minutos). Os resultados de decomposição obtidos no trabalho em questão foi de 5 %, 4,8 % e 4,2 % nas respectivas razões mássicas 1:0,6, 1:1 e 1:2.

#### 4.3.3. Efeito do Tempo de Residência

Com o intuito de avaliar o efeito do tempo de residência sobre o rendimento da reação, com vazões de alimentação mais reduzidas, fixou-se a razão mássica em 1:2, pressão em 200 bar e nas temperaturas de 325 °C e 350 °C. Os resultados são apresentados na Figura 4.6.

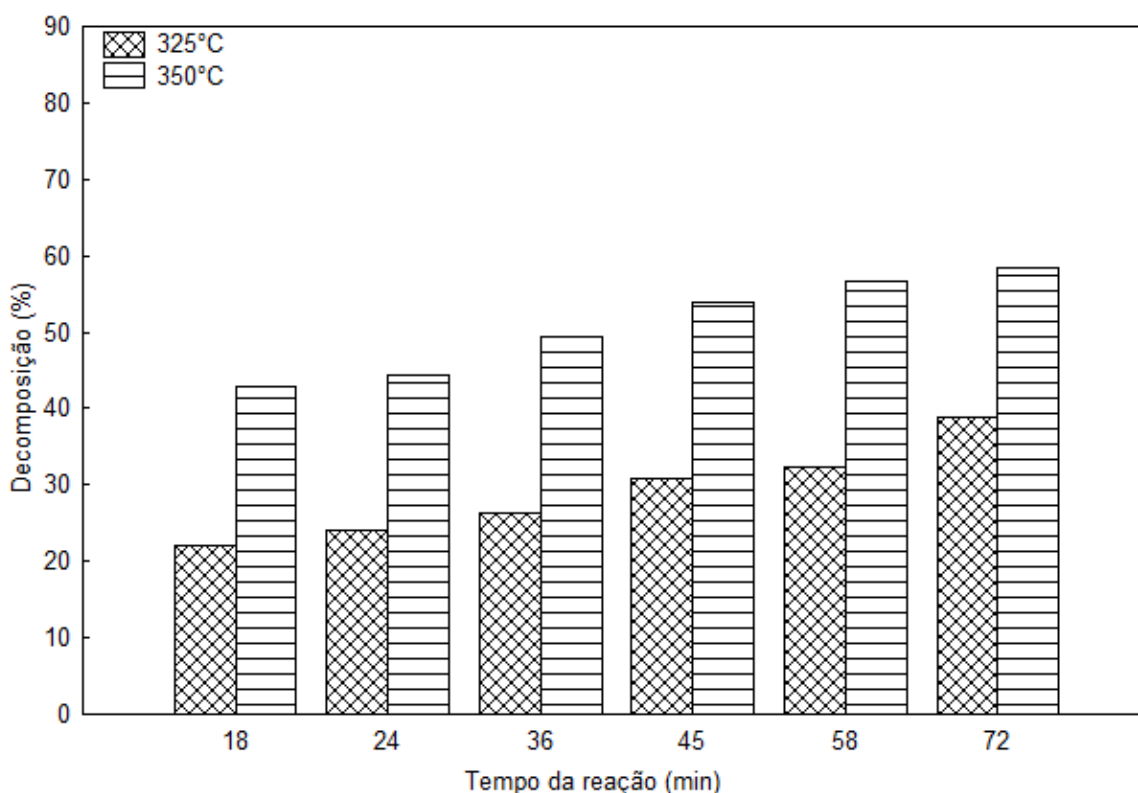
Através dos resultados obtidos na Figura 4.6 nota-se que na temperatura de 325 °C, o tempo da reação influenciou positivamente o rendimento em ésteres metílicos, em 45 minutos da reação o rendimento foi de aproximadamente 16 %, sendo que em 72 minutos de reação o rendimento obtido foi de aproximadamente 36 %, não sendo observado o mesmo efeito no rendimento da reação em maiores tempos de residência, na temperatura de 350°C.



**Figura 4.6** – Efeito do tempo de residência sobre o rendimento da reação, para a razão mássica óleo de soja: acetato de metila 1:20 e pressão de 200 bar.

O aumento no tempo de residência na temperatura de 325 °C permitiu que a reação atingisse um maior equilíbrio e estabilidade, o que apresenta grande importância em uma reação reversível, aumentando assim o rendimento da reação quando comparado com tempos de reação menores. Em contrapartida, notou-se a existência de um tempo de residência crítico na temperatura de 350 °C, a partir do qual o rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos diminuiu quando se aumentou o tempo de residência, devido possivelmente a decomposição dos ácidos graxos que ocorrem em temperaturas mais elevadas.

Na Figura 4.7 são apresentados os resultados referentes à decomposição total de ácidos graxos para as condições estudadas nas Figuras 4.6. Observa-se que o aumento do tempo de residência tem influência sobre decomposição total de ácidos graxos em ambas as temperaturas.



**Figura 4.7** – Efeito do tempo de residência sobre a decomposição da reação, para a razão mássica óleo de soja: acetato de metila 1:2 e pressão de 200 bar.

Observando a Figura 4.7, notamos que para o maior tempo de residência na temperatura de 350 °C, a decomposição total dos ácidos graxos aumenta de 42 % em 18 minutos para 59 % em 72 minutos, o que resultou no decréscimo do rendimento em maiores tempos de residência, como pode ser observado na Figura 4.6, o rendimento em 45 minutos de reação foi de 33 % e quando esse tempo de reação aumentou para 72 minutos, o rendimento apresentou um decréscimo para 24 % devido ao alto grau de decomposição obtido nesse tempo de residência.

Saka e Isayama (2009) estudaram a reação de transesterificação supercrítica com óleo de pinhão manso e acetato de metila em reator batelada, nas condições experimentais de temperatura na faixa de 270 °C a 360 °C, pressão 200 bar, tempo de residência de 10 a 120 minutos e razão molar 1: 42. Na temperatura de 350 °C e tempo de residência de 50 minutos, os autores obtiveram 97 % de rendimento em ésteres metílicos, com o aumento do tempo de residência para 60 minutos, o rendimento da reação apresentou um decréscimo para 90 %. Este fato pode ter sido provocado pela decomposição que ocorreu decorrente a temperatura elevada durante um maior tempo de reação. Este efeito também foi verificado neste trabalho, após 45 minutos de reação, com o aumento do tempo de reação houve o decréscimo do rendimento na temperatura de 350 °C.

Segundo He *et al.*,(2007) e Demirbas (2008) esse decréscimo apresentado no rendimento das reações foi motivado por reações paralelas que estão ocorrendo no processo, como reações de decomposição térmica e reações de hidrogenação, consumindo os ésteres insaturados, especificamente C18:2 e C18:3. Os autores também citam sobre a existência de um valor crítico de tempo de residência, pois ao ultrapassar esse valor com altas temperaturas, o rendimento em éster pode diminuir, pois outras reações podem ocorrer dando origem a novos produtos.

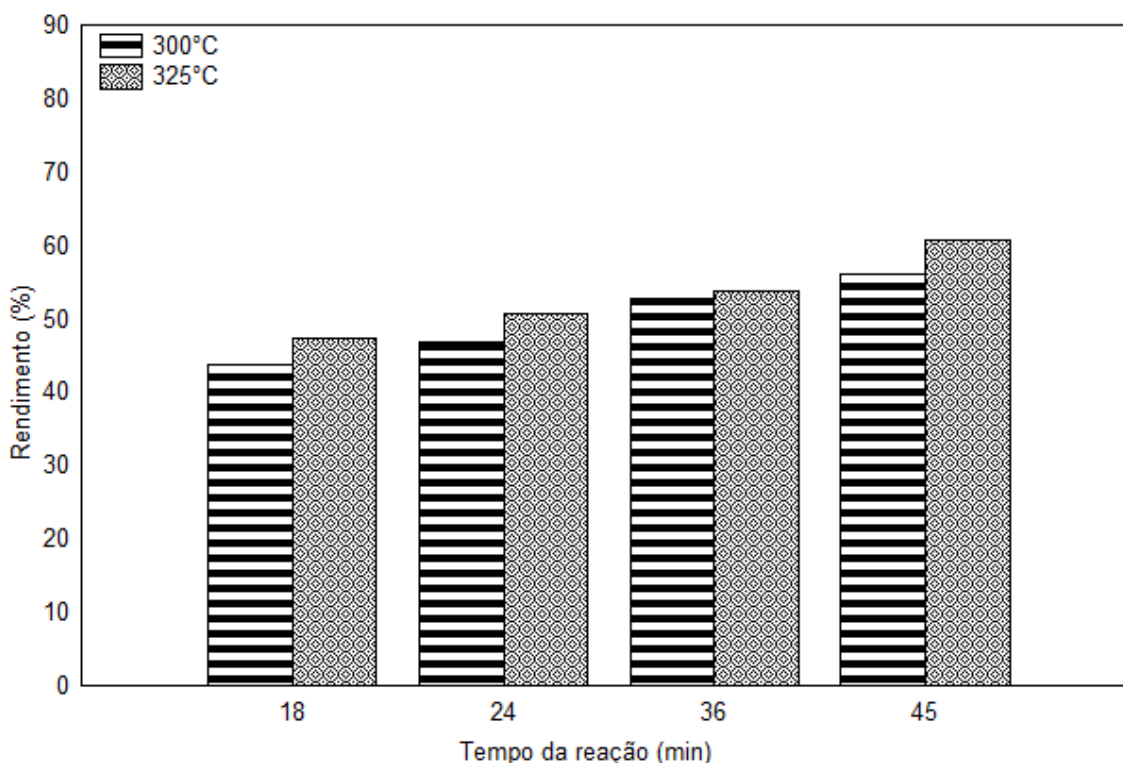
#### **4.4 Efeito das variáveis de processo na transesterificação do óleo de macaúba com acetato de metila supercrítico.**

A seguir estão apresentados os resultados referentes às reações de produção não catalítica de biodiesel a partir de óleo de macaúba em modo contínuo utilizando acetato de metila supercrítico.

##### **4.4.1 Tempo de Residência e Temperatura**

Com o propósito de avaliar o efeito da variável temperatura sobre o rendimento em ésteres metílicos, manteve-se fixa a razão mássica de óleo de macaúba: acetato de metila em 1:2, pressão em 200 bar, nas temperaturas de 300 °C e 325 °C, variando a vazão de alimentação da mistura reacional no reator, o que possibilitou a obtenção do gráfico de rendimento em função do tempo da reação, conforme apresentado na Figura 4.8.

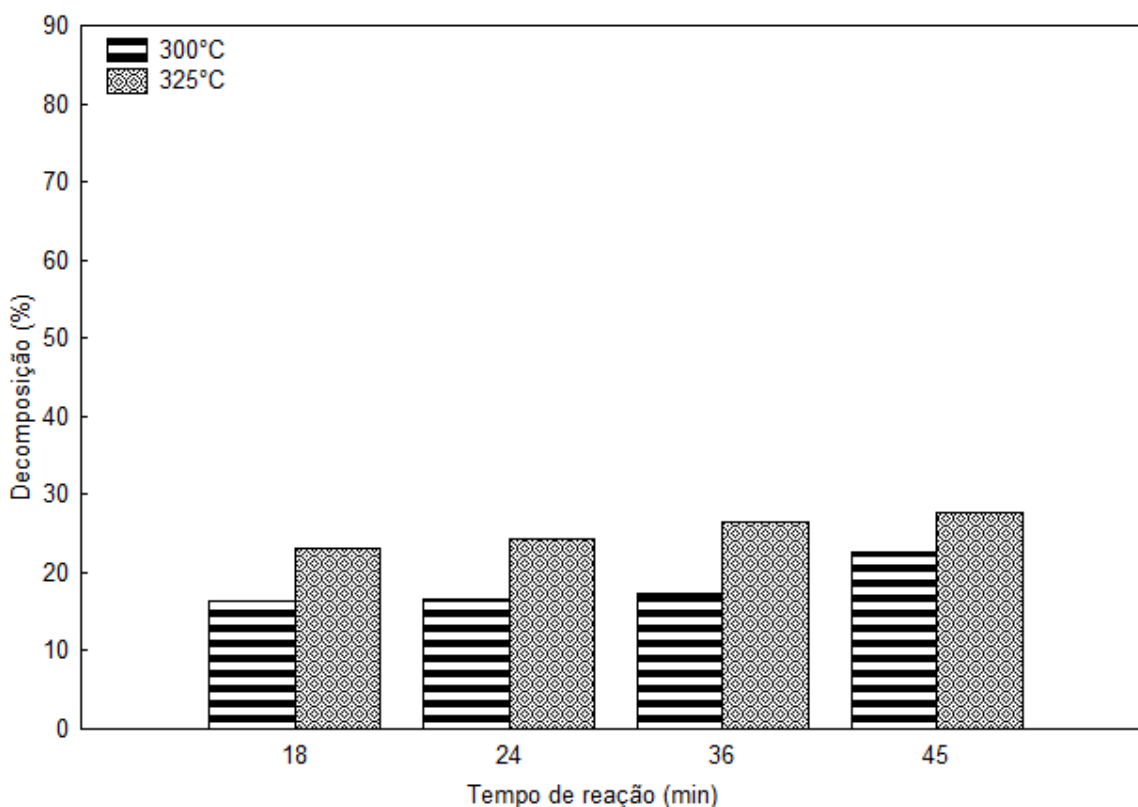
A partir da Figura 4.8 pode-se verificar que o rendimento em ésteres metílicos aumenta com o aumento da temperatura e com o aumento do tempo de residência.



**Figura 4.8** – Efeito da temperatura sobre o rendimento da reação, para pressão de 200 bar e razão mássica óleo de macaúba: acetato de metila 1:2.

Observamos que a 325 °C obteve-se em torno de 47 % de rendimento em 18 minutos de reação e 61 % de rendimento em 45 minutos de reação, enquanto que para a temperatura de 300 °C um rendimento de 43 % foi obtido em 18 minutos de reação e 56 % de rendimento foi alcançado em 45 minutos de reação. Assim, podemos constatar que aumento da temperatura e do tempo de residência influenciou positivamente a reação.

A Figura 4.9 apresenta os resultados para a análise decomposição dos ésteres metílicos de ácidos graxos nas temperaturas de 300 °C e 325 °C, pressão 200 bar e razão mássica óleo de macaúba: acetato de metila 1:2.



**Figura 4.9** – Efeito da temperatura sobre a decomposição da reação, para pressão de 200 bar e razão mássica óleo de macaúba: acetato de metila 1:2.

Nos resultados apresentados na Figura 4.9, verifica-se que a degradação aumentou com o aumento da temperatura de reação. Na temperatura de 325 °C, observamos um percentual de decomposição mais alto, próximo de 29 %, enquanto que para a temperatura de 300 °C, a decomposição foi de 22 % evidenciando o efeito da temperatura sobre as reações de decomposição.

Campanelli *et al.*,(2010) estudaram o método de transesterificação supercrítica com acetato de metila em modo batelada, com três diferentes tipos de óleo (óleo de soja, óleo de girassol e óleo de pinhão manso) com condições de temperatura variando de 300 °C a 345 °C, pressão de 100 bar a 300 bar e razão molar de 1:25 a 1:59. Na temperatura de 330 °C, 200 bar, razão molar de 1:42 decorridos 45 minutos de reação, o rendimento da



reação foi próximo de 20 % para todos os óleos estudados. Com o aumento da temperatura para 345 °C após 50 minutos de reação, na razão molar de 1:42, 200 bar, obteve-se aproximadamente 100 % de rendimento para os três tipos de óleo estudados. Os autores constataram que a temperatura influenciou positivamente a reação e que a composição de ácidos graxos livres no óleo não afetou a reação.

Song *et al.*, (2008) investigaram a produção de biodiesel a partir de óleo de palma com metanol supercrítico em reator batelada. Os experimentos foram realizados em temperatura de 200 °C a 400 °C, razão molar de óleo de palma : metanol 1:30 a 1:80 e o tempo de reação de 0,5 a 20 minutos. Os autores relataram que os ésteres metílicos aumentaram com a temperatura, porém acima de 300 °C foi observado que os ésteres metílicos começaram a se decompor.

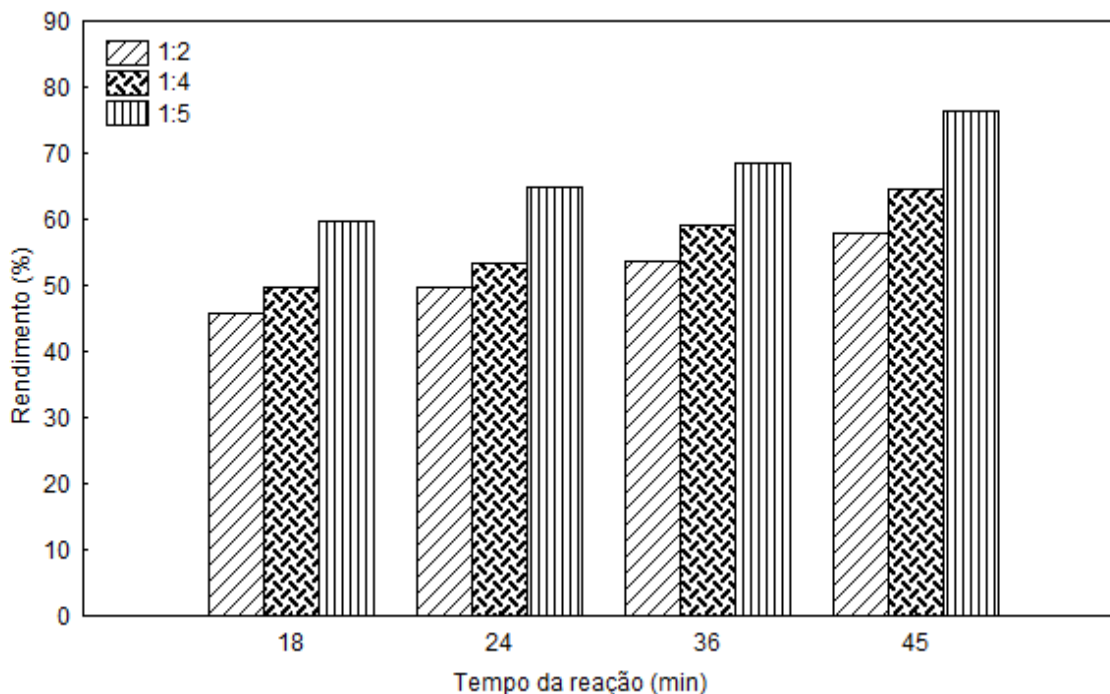
Shin *et al.*, (2011) avaliaram a decomposição térmica de ésteres metílicos de ácidos graxos no processo com metanol supercrítico e temperaturas variando de 325 °C a 420 °C e pressão de 230 bar, para investigar as características da degradação e examinar a estabilidade térmica do biodiesel. Os autores relataram que os ésteres metílicos de cadeia curta, ou os saturados apresentam maior estabilidade nas reações com metanol supercrítico, e que todos os ésteres metílicos presentes nas reações sofreram decomposição na temperatura de 325 °C, sendo mais viável a reação com temperaturas inferiores a esta, para assim, se obter maiores rendimentos.

#### **4.4.2 Razão mássica óleo: acetato de metila**

O efeito da razão mássica na reação de transesterificação com óleo de macaúba e acetato de metila supercrítico foi avaliado nas condições de 200 bar, nas temperaturas de 300 °C e 325 °C e razões mássicas óleo de macaúba: acetato de metila 1:2, 1:4 e 1:5. A Figura 4.10 mostra os resultados dos rendimentos em ésteres metílicos de ácidos graxos em função da razão molar óleo de macaúba: acetato de metila

A estequiometria da reação requer uma razão molar óleo: acetato de metila de 1:3, no entanto a reação de transesterificação pode ser favorecida pelo deslocamento

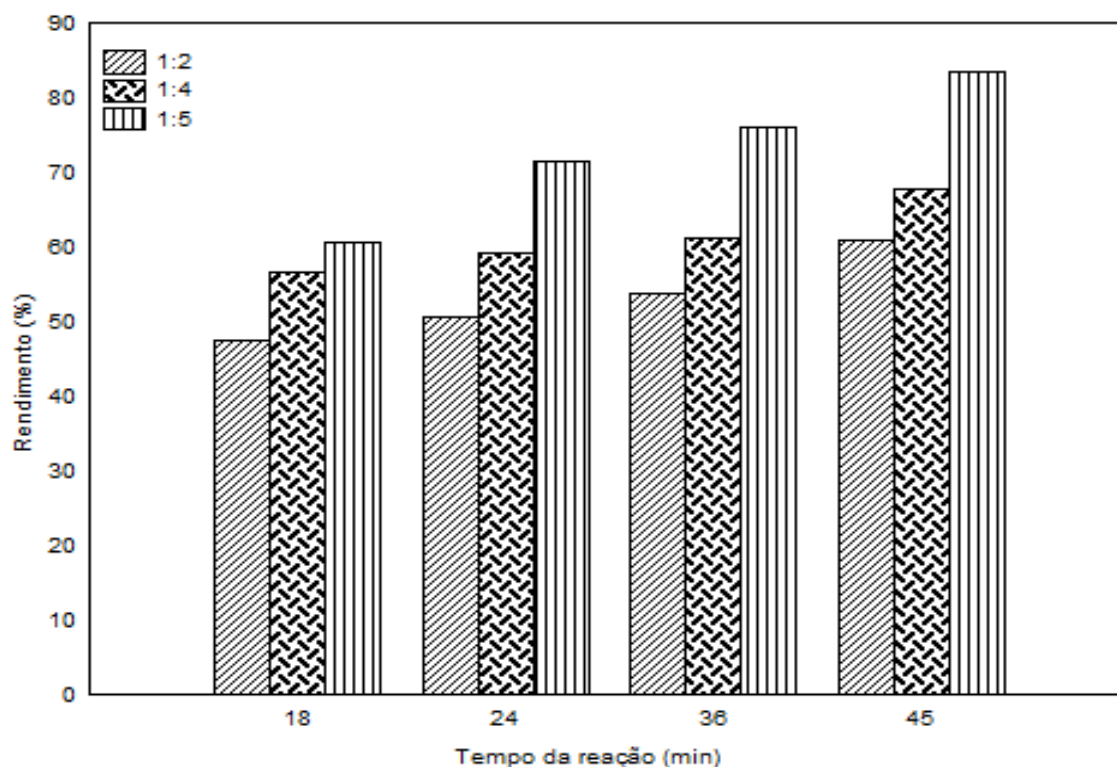
de seu equilíbrio em direção à formação dos produtos ésteres, pelo aumento da razão mássica de acetato de metila para o óleo.



**Figura 4.10** – Efeito da razão mássica óleo de macaúba: acetato de metila e temperatura sobre o rendimento da reação, para pressão de 200 bar e temperatura de 300 °C.

Na Figura 4.10 observa-se que a razão mássica óleo de macaúba: acetato de metila na temperatura de 300 °C apresentou efeito significativo no rendimento em ésteres metílicos nas reações. Pode ser verificado que a razão mássica óleo de macaúba: acetato de metila 1:5 foi a que apresentou um maior rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos.

Este efeito positivo da razão mássica fica ainda mais evidenciado na temperatura de 325 °C (Figura 4.11), para a qual o rendimento da reação passa de 54 % em 24 minutos para 72 % em 24 minutos, com o acréscimo da razão mássica de 1:2 para 1:5.



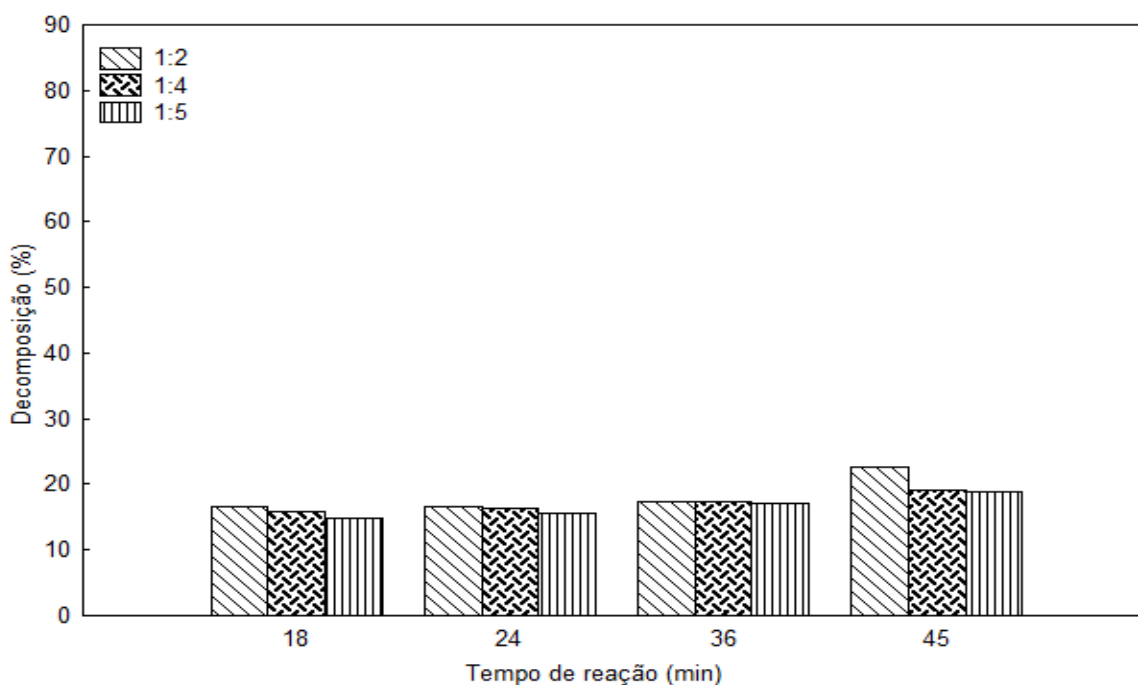
**Figura 4.11**– Efeito da razão mássica óleo de macaúba: acetato de metila e temperatura sobre o rendimento da reação, para pressão de 200 bar e temperatura de 325 °C.

Os resultados obtidos nas Figuras 4.10 e 4.11 demonstram que o aumento da razão mássica de acetato de metila para óleo de macaúba apresentou efeito positivo no rendimento da reação em ambas as temperaturas, proporcionando o alcance de elevados rendimentos em tempos maiores de reação.

A 325 °C o rendimento máximo obtido em ésteres metílicos de ácido graxo foi de 84 %, como observado na Figura 4.11, para razão mássica óleo: acetato de metila de 1:5 e de 64 % para razão mássica óleo:acetato de metila de 1:4, tendo ambas sido alcançadas no tempo de residência de 45 minutos, demonstrando que o acréscimo da razão molar de acetato de metila para o óleo de macaúba propicia o alcance de melhores rendimentos para maiores tempos de residência.

O efeito da razão molar óleo:acetato de metila foi estudado por NIZA *et al.*,(2011) para a transesterificação de óleo de pinhão manso em batelada utilizando acetato de metila supercrítico nos intervalos de temperatura de 360 °C a 400 °C . Com o aumento da razão molar de 1:10 a 1:48 os autores relataram o acréscimo no rendimento da reação. Os melhores resultados obtidos neste estudo foram encontrados na razão de 1:48, temperatura de 400 °C em 32 minutos de reação com rendimento de 76 % em ésteres metílicos de ácido graxo. No presente trabalho, pode ser observado o rendimento de 77 %, na temperatura de 300 °C, em 45 minutos de reação, sendo o resultado semelhante apresentado por NIZA *et al.*,(2011), porém em condições mais amenas de temperatura.

Na Figura 4.12, é apresentada a análise do percentual de decomposição total dos ácidos graxos, em condições reacionais apresentadas na Figura 4.10, constatando-se que o grau de degradação dos ácidos graxos é maior para maiores tempos de reação.

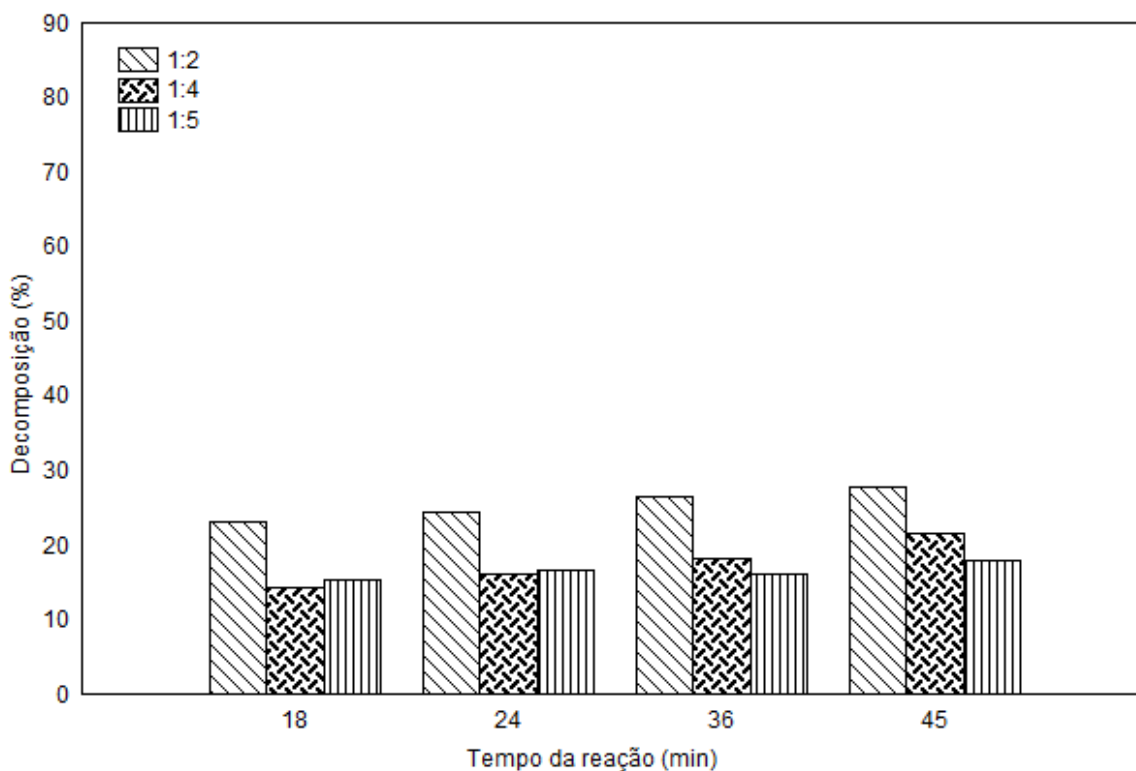


**Figura 4.12** – Efeito da razão mássica óleo de macaúba: acetato de metila e temperatura sobre a decomposição da reação, para pressão de 200 bar e temperatura de 300°C

Podemos notar através da Figura 4.12 que os valores para a decomposição dos ácidos graxos na temperatura de 300 °C, em diferentes razões molares e tempos de reações estudados foram muito próximos, sendo o maior valor de decomposição (23 %) obtido no tempo de residência de 45 minutos, na razão mássica óleo de macaúba: acetato de metila 1:2.

Os resultados da decomposição na temperatura de 325 °C foram maiores aos resultados encontrados na temperatura de 300 °C, evidenciando o efeito da temperatura sobre as reações de decomposição, conforme Figura 4.13 e 4.12.

Na Figura 4.13, podemos notar que os maiores percentuais de decomposição são observados para razão mássica óleo: acetato de metila de 1:2, deste modo, em maiores tempos de residência (45 minutos) percentuais de decomposição de 27 %, 21 % e 18 % são observados para razão mássica de 1:2, 1:4 e 1:5 respectivamente.



**Figura 4.13** – Efeito da razão mássica óleo de macaúba: acetato de metila e temperatura sobre a decomposição da reação, para pressão de 200 bar e temperatura de 325 °C.

Os valores de decomposição com razão mássica de 1:2 foram superiores à decomposição obtida nas razões mássicas maiores (1:4 e 1:5) para as temperaturas de 300 °C e 325 °C o que foi um comportamento semelhante ao já relatados na literatura para o óleo de soja e etanol supercrítico (SILVA *et al.*, 2010).

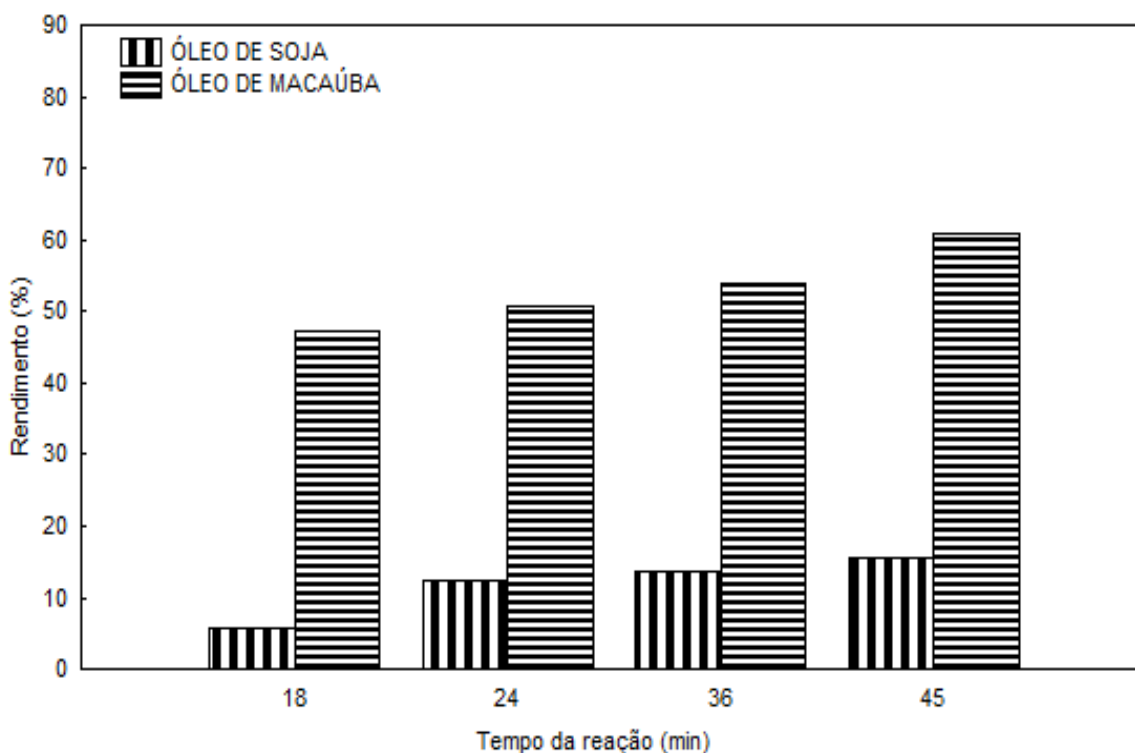
Aimaretti *et al.*,(2009) citam que a quantidade de álcool disponível no meio reacional interfere na decomposição dos produtos, uma vez, que parte do álcool é consumido pelas reações secundárias (como reações de esterificação) que ocorrem durante a reação.

#### **4.5. Comparações entre as Matérias Primas do Processo na Transesterificação com Acetato de Metila Supercrítico.**

Com objetivo de avaliar a influência da composição química do óleo de soja e do óleo de macaúba utilizados no processo sobre o rendimento e decomposição total de ácidos graxos, foram comparados os resultados dos experimentos com o óleo de soja e com o óleo de macaúba nas condições de pressão de 200 bar, razão mássica óleo: acetato de metila de 1:2, na temperatura de 325 °C. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.14 e 4.15.

Na Figura 4.14 encontram-se os rendimentos em ésteres metílicos obtidos com o óleo de soja e o óleo de macaúba. Pode-se observar a influência que o óleo teve sobre o rendimento da reação para toda a faixa de temperatura estudada. Avaliando os resultados, observamos um menor rendimento para os experimentos conduzidos com o óleo de soja. Decorrentes 18 minutos de reação, razão mássica 1:2 em 325 °C, o rendimento do óleo de soja foi de aproximadamente 8 %, enquanto que para o óleo de macaúba, nas mesmas condições o rendimento foi de aproximadamente 50 %.

Esse aumento significativo do rendimento do óleo de macaúba pode ser devido a sua composição química, o óleo de macaúba apresenta um elevado índice de acidez, aproximadamente 79 %, enquanto o óleo de soja apresenta 0,20 % de índice de acidez conforme mostra a Tabela 4.1.



**Figura 4.14** – Rendimento em ésteres metílicos do óleo de soja e do óleo de macaúba, na temperatura de 325 °C, razão mássica óleo: acetato de metila 1:2 e pressão de 200 bar.

Os ácidos graxos livres presentes em grande quantidade no óleo de macaúba reagem com o acetato de metila possibilitando a reação de esterificação simultaneamente a reação de transesterificação. Na esterificação com acetato de metila os ácidos graxos livres reagem com o acetato de metila produzindo ésteres metilos de ácidos graxos e ácido acético (CAMPANELLI *et al.*, 2010).

Saka e Isayama (2009) estudaram a hipótese de que o ácido acético poderia favorecer a catálise ácida na reação. Os testes foram realizados com o óleo de pinhão manso em 345 °C, 200 bar e razão molar óleo: acetato de metila igual a 1:42, e após a adição de diferentes quantidades de ácido acético (1 a 10% do massa do óleo), observaram, que conforme aumentavam o teor de ácido acético, o rendimento de

ésteres metílicos de ácidos graxos aumentava gradualmente, em um curto período de tempo. Este fenômeno pode ser explicado pela hipótese de que ácido acético exerça uma ação catalítica tanto para a formação dos ésteres metílicos de ácido graxo, quanto para a degradação dos ésteres metílicos.

Tan *et al.*, (2011) relata que no processo supercrítico com acetato de metila, os ácidos graxos livres presentes no óleo reagem com metil acetato para produzir ésteres metílicos de ácido graxo e ácido acético, e que esse ácido acético produzido fornece catálise ácida e acelera a taxa de reação, aumentando o rendimento da reação.

A partir dos resultados da Figura 4.14, nota-se que a reação do acetato de metila em condições supercríticas com o óleo de macaúba apresentou melhores rendimentos, mesmo em condições de temperaturas baixas, quando comparado com os rendimentos obtidos pelo óleo de soja. Este fato pode ser explicado pelo ácido acético formado nas reações com o óleo de macaúba, que pode estar proporcionando a catalise ácida, e devido à velocidade de reação da esterificação ser maior do que a velocidade da transesterificação, a qual apresenta uma cinética mais lenta, o que possivelmente fez o rendimento da reação com o óleo de macaúba ser maior.

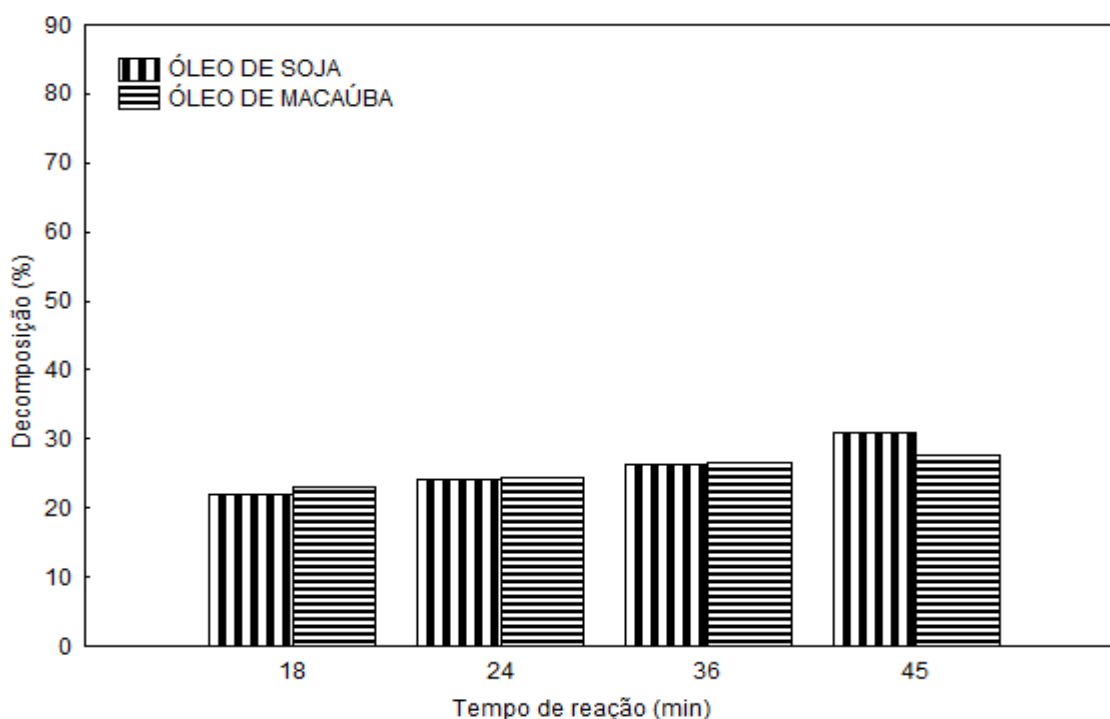
Wang *et al.*, (2009) estudaram o efeito da adição de ácido oléico no óleo de soja em uma transesterificação com metanol supercrítico em um reator tubular. Foi adicionado ácido oléico no óleo de soja até uma obtenção de um óleo de soja com acidez de 15 mg de KOH /g. O rendimento obtido para o óleo de soja sem a adição de ácido oleico foi de 60 %, e com a adição de ácido oléico foi de 82 %, constando que o óleo com um maior índice de acidez obtém um melhor rendimento. De acordo com autores o óleo com um maior índice de acidez melhorou o rendimento de ésteres metílicos, devido ao produto formado pela reação de esterificação entre os ácidos graxos e o metanol, e ao poder catalítico do ácido oléico.

Tan *et al.*, (2009) avaliaram o efeito dos ácidos graxos na transesterificação não catalítica de óleo de palma com metanol em reator batelada, adicionando uma quantidade de 4 % em massa do óleo de ácido palmítico na mistura reacional e observaram que a adição do ácido palmítico melhorou os resultados em termos de



rendimento em ésteres metílicos devido a reação de esterificação que ocorreu entre os ácidos graxos livres presentes no ácido palmítico e o metanol.

A Figura 4.15 mostra os resultados obtidos nas análises de decomposição para a temperatura de 325 °C, pressão de 200 bar e razão mássica de 1:2.



**Figura 4.15** – Decomposição do óleo de soja e do óleo de macaúba, na temperatura de 325 °C, razão mássica óleo: acetato de metila 1:2 e pressão de 200 bar.

A Figura 4.15 permite verificar que a decomposição dos produtos da reação é muito próxima, sendo pouco maior para o óleo de soja em tempos de residências maiores. O óleo de macaúba mostrou ser mais estável a degradação, devido possivelmente ao ácido acético formado na reação de esterificação entre os ácidos graxos livres, os quais estão presentes em grandes quantidades no óleo de macaúba, possibilitando assim a menor decomposição dos ésteres metílicos, sendo mais vantajoso nesse aspecto também.

Campanelli *et al.*,(2010) relataram que o ácido acético formado na reação de esterificação de um óleo de elevada acidez com acetato de metila, além de melhorar o rendimento da reação para a síntese de biodiesel devido ao seu efeito catalítico, possui a capacidade de reduzir ou retardar a degradação térmica do subproduto triacetina. Através da Figura 4.15 percebemos que a degradação do óleo de macaúba foi menor que a degradação do óleo de soja, consequentemente devido ao conteúdo de ácido acético produzido na reação com óleo de macaúba.

Imahara *et al.*,(2007) avaliaram a estabilidade térmica do biodiesel sintetizado com diferentes óleos em pressões de 170 a 560 bar e temperaturas de 270 a 380 °C. Os autores relatam que para ésteres de ácidos graxos insaturados a degradação térmica é maior, sendo que na temperatura de 300 °C e 190 bar os ácidos graxos saturados começam a sofrer degradação. O biodiesel produzido a partir do óleo de palma foi o que apresentou a menor degradação, sendo o mais estável, devido a presença majoritária do éster C16:0 ( palmitato) que é saturado e portanto apresenta maior estabilidade térmica.

## 5. CONCLUSÕES

No presente trabalho investigou-se a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos pela transesterificação do óleo de soja e do óleo de macaúba com acetato de metila supercrítico verificando a influência das variáveis do processo, bem como das matérias primas utilizadas. As reações foram realizadas em um reator tubular de leito fixo, variando o tempo de residência, razão mássica óleo: acetato de metila e temperatura da reação.

A produção de biodiesel mostrou-se viável em um reator tubular com recheio de pérolas de vidro. O diâmetro da pérola influenciou no rendimento da reação, sendo que as pérolas de menor diâmetro (2,5 mm) aumentaram a transferência de massa no meio reacional, possibilitando a obtenção de maiores rendimentos.

Podemos concluir através do estudo da influência da temperatura, do tempo de residência e da razão molar da reação de transesterificação do óleo de soja com acetato de metila supercrítico que:

- O rendimento da reação aumenta com o aumento da temperatura. A temperatura de 350 °C levou aos melhores rendimentos na reação;
- Avaliando-se o efeito do tempo de residência, notou-se que em temperaturas acima de 350 °C ocorreu um decréscimo do rendimento em ésteres metílicos em maiores tempos de reação;
- A razão mássica óleo: acetato de metila apresenta efeito positivo no rendimento da reação, o rendimento aumenta conforme o aumento da razão mássica. Os melhores rendimentos se referem a razão mássica óleo:acetato de 1:5;

- As melhores condições para o sistema proposto foram alcançadas após 45 minutos de reação, na temperatura de 350 °C em uma razão mássica de 1:5, onde se alcançou o rendimento de 44 %.

Para as reações de transesterificação com acetato de metila supercrítico que utilizaram o óleo de macaúba, podemos concluir através do estudo da influência da temperatura e da razão mássica que:

- O rendimento em ésteres metílicos aumenta com o aumento da temperatura;
- Para a faixa de razão mássica estudada houve diferença em relação ao rendimento de ésteres metílicos, sendo que os melhores resultados foram obtidos com a razão mássica de 1:5;
- As melhores condições alcançadas para o sistema proposto foram decorridos 45 minutos de reação, na temperatura de 325°C em uma razão mássica de 1:5, onde se alcançou o rendimento de 84 %.

Com relação a estabilidade térmica dos constituintes da reação de transesterificação com o acetato de metila supercrítico e óleo de soja e óleo de macaúba, a reação foi altamente afetada em todas as condições de temperatura estudadas.

Em temperaturas acima de 350 °C e maiores tempos de residência, para as reações com o óleo de soja, as reações sofreram elevados graus de decomposição (>50 %) dos ácidos graxos, o que causaram o decréscimo no rendimento da reação em termos de ésteres metílicos de ácidos graxos.

Por meio dos resultados obtidos nesse trabalho podemos concluir que as reações que utilizaram o óleo de macaúba apresentaram melhor desempenho quando comparado com as reações para produção de biodiesel que utilizaram o óleo de soja, obtendo maiores rendimentos em ésteres metílicos e menor decomposição dos ácidos graxos, devido provavelmente ao seu alto teor de ácidos graxos livres, o que ocasionou na reação o efeito da catalise ácida. Além de ser uma matéria prima relativamente mais barata devido ao seu elevado índice de acidez.

## 6. SUGESTÕES

Tendo como base os resultados obtidos neste trabalho, as seguintes sugestões para trabalhos futuros foram definidas:

- Ampliação da faixa de estudo das variáveis para as reações em modo contínuo;
- Analisar a produção de monoglicerídeos e diglicerídeos durante a reação de transesterificação com acetato de metila supercrítico em modo contínuo;
- Testar configurações de reatores alternativos (micro reatores), visando obter total rendimento da reação;
- Modelagem cinética da reação de transesterificação em modo contínuo em condições supercríticas, focando a produção de ésteres em função da temperatura, pressão, razão mássica óleo:acetato de metila e tempo de reação utilizando os resultados deste trabalho;
- Avaliar a quantidade de triacetina produzida e a qualidade do biodiesel;
- Avaliar o efeito da adição de água e o efeito da adição de aditivo para diminuir a degradação dos ésteres metílicos de ácido graxo;
- .Avaliar o efeito da adição de catalisadores para reduzir a temperatura.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE: **Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais**. [www.abiove.com.br](http://www.abiove.com.br). Acessado em Abril de 2011.

AIMARETTI, N., MANUALE, D.L., MAZZIERI, V.M., VERA, C.R., YORI, C. **Batch Study of Glycerol Decomposition in One-Stage Supercritical Production of Biodiesel**. *Energy & Fuel*, v.23, pp.1076-1080, 2009.

ALTIN, R., ÇETINKAYA S., YUCESU H. S. **The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines**. *Energy Conversion and Management*, v.42, p.529-538, 2001.

AMAYA-FARFÁN, J.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B.; NOLETO CRUZ, P.; MARQUES, E.P. **Fatty acid and amino acid composition of some indigenous fruits of northeastern Brazil**. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v. 6, p. 86-92, 1986

AMARAL, F.P. **Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba *Acrocomia aculeata***- Botucatu: Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp. 2007. 66p. (Dissertação, Mestrado em Agronomia).

ANP: **Agência Nacional de Petróleo**. [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acessado em abril de 2011.

ANTUNES, W.M., VELOSO, C.O., HENRIQUES, C.A. **Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids**. *Catalysis Today*, v.133, pp.548–554, 2008.

AKOH, C. C.; CHANG, S. W.; LEE, G. C.; SHAM, J. F. **Enzymatic Approach to Biodiesel Production**, *J.Agric. Food Chem.*, 55(22), p. 8995-9005, 2007.

ARANDA, D. A. G.; ANTUNES, O. A. C. **Catalytic process to the esterification of fatty acids present in the acid grounds of the palm using acid solid catalysts**. WO 096962 A1, 2004.

ARAI Y.; SAKO; T.; TAKEBAYASHI Y., **Supercritical Fluids: Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications**. Springer, Alemanha, 2002.

ATAYA, F.; DUBE', M. A.; TERNAN, M. **Variables affecting the mass transfer limitations in the biodiesel reaction**. Energy Fuels 2008, 22, 679.

BALAT, M.; BALAT, H. **Progress in biodiesel processing**. Applied Energy, v. 87, pp. 1815-1835, 2010.

BERCHMANS, H.J., HIRATA, S. **Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids**. Bioresource Technology, v.99, pp. 1716–1721, 2008.

BERTOLDI, C., SILVA, C., BERNARDON, J.P., CORAZZA, M.L., FILHO, L.C., OLIVEIRA, J.V. e CORAZZA, F.C., **“Continuous Production of Biodiesel from Soybean Oil in Supercritical Ethanol and Carbon Dioxide as Cosolvent”**, Energy Fuels, 23, pp. 5165-5172, 2009;

BONET J, COSTA J, SIRE R, RENEAUME JM, PLES,U AE, PLES,U V. **Revalorization of glycerol: comestible oil from biodiesel synthesis**. Food Bioprod Process;87:171-178, 2009.

BORA, P. S., ROCHA, R. V. M.. **Macauba palm: Fatty and amino acids composition of fruits**. Ciênc. Tecnol. Aliment. v. 4, n.3, p. 158-162, 2004.



BORA, P.S.; ROCHA, R.V.M; NARAIN, N.; MOREIRA-MONTEIRO, A.C.; MOREIRA, R.A. **Characterization of principal nutritional components of Brazilian oil palm (*Eliaes guineensis*) fruits**. Biores. Technol., v. 87, p. 1–5, 2003.

BUNYAKIAT, K., MAKMEE, S., SAWANGKEAW, R., NGAMPRASERTSITH, S. **Continuous production of biodiesel via transesterification from Vegetable Oils in supercritical methanol**. Energy & Fuels, v.20, pp. 812-817, 2005.

CAMPANELLI, P.; BANCHERO,M.; MANNA L.; **Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification**. Fuel, v.89, p. 3675-3682, 2010.

CANTRELL, D. G.; GILLIE, L. J.; LEE, A. F.; WILSON, K.; **Appl. Catal. A: Gen** pp 287, vol.183, 2005.

CAO, W., HAN, H., ZHANG, J. **Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent**. Process Biochemistry, v.40, p.3148-3156, 2005.

CASAS A, RUIZ JR, RAMOS MJ, PEREZ A. **Effects of triacetin on biodiesel quality**. Energy Fuels v.24, p 4481- 4489,2010.

CESAR, E. **Biodiesel no tanque**. Pesquisa Fapesp, Sao Paulo, 94 ed., dez. 2003.

CRAWFORD, J. W., CRAWFORD, J.M., CRAFTS, R. **Transesterification of oil to form biodiesels** United States Patent: 059512, 2007.

CHEMSEDDINE, B.; AUDINOS, R. **An íon-exchange membrane reactor for esterification of oleio acid and methanol: REMI**, *Catalysis Today*, v. 25, p. 417-422, 1995.

CONAB: **Companhia Nacional de Abastecimento**. [www.conab.gov.br](http://www.conab.gov.br). Acessado em abril de 2011.

COTTON, F.A.; WLKINSON, G.; MURILLO,C.A.; BOCHMANN, M. **Advanced Inorganic Chemistry**, 6 th ed. New York: John Wiley & Sons, p253, 1999.

CUNHA, E. M, **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul -UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2008.

Dabdoub, M. J.; Dabdoub, V. B.; Bortoleto, D. A.; Rodrigues, H. S.; Rampin, M. A.; BR Pat. PI0702149-6 2007.

DALLA, R. C, **Produção Enzimática de Biodiesel em Modo Contínuo em meio pressurizado**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina -UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2009.

DARNOKO, D.; CHERYAN, M. **Kinetics of palm oil: Transesterification in a Batch Reactor**. JAOCS, v. 77, pp. 1263-1266, 2000.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol**, Energy Conversion & Management, v.43, p. 2349-2356, 2002.

DEMIRBAS, A., **Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey**, Energy Conversion and Management, v. 44, p. 2093 - 2109, 2003

DEMIRBAS, A. **Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics**, Energy Conversion & Management, v.47, p. 2271-2282, 2006.

DEMIRBAS, A. **Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions.** Biomass and Bioenergy, v.33, pp.113-118, 2008.

FACCIO, C. **Estudo da produção de ésteres etílicos a partir da alcoólise de óleos vegetais.** Dissertação de M. Sc., Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Erechim, RS, Brasil, 2004.

FACIOLI, N.L.; GONÇALVES, L. A. G.; **Modificação por via enzimática da composição triglicerídica do óleo de piqui (Caryocar brasiliense Camb)** . Quimica Nova, 21, 16, 1998.

FANG, T., WAHYUDIONO, AL-DURI, B., SHIMOYAMA, Y., IWAI, Y. **Supercritical methanol process of modifying oil byproduct for concentrating natural tocopherols.** Ind. Eng. Chem. Res., v.46, pp.5325-5332, 2007.

FALCÃO C.W.P.,**Produção de Biodiesel em meio Supercrítico.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2011.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L. **Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils.** J. Am. Oil Chem. Soc., v. 61, pp. 1638-1643, 1984.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. **Transesterification kinetics of soybean oil.** J. Am. Oil Chem. Soc., v. 63, pp. 1375-1380, 1986.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. **Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** Quim. Nova, v. 28, No. 1, pp. 19-23, 2005.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. **Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils**, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v.92(5), p. 405-416, 2001.

GALAN, M.-I., BONET, J., SIRE, R., RENEAUME, J.-M., PLESU, A.E. **From residual to useful oil: revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis**. *Bioresource Technology* v. 100, p.3775–3778, 2009.

GARCÍA E, LACA M, PECREZ E, GARRIDO A, PEINADO J. **New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component**. *Energy Fuels*, v.22, p.4274-4280, 2008.

GINOSAR D., FOX, R., PETKOVIC, L.M., CHRISTIAN, S. **Production of biodiesel using expanded gas solvents**. United States Patent: 121584, 2006.

GIRI, B. Y.; NARASIMHA RAO, K.; PRABHAVATHI DEVI, B. L. A.; SURYANARAYANA, I.; PRASAD, R. B. N.; SAI PRASAD, P. S. **Esterification of palmitic acid on the ammonium salt of 12-tungstophosphoric acid: The influence of partial proton exchange on the activity of the catalyst**, *Catalysis Communications*, v.6, p. 788-792, 2005.

GLISIC, S., MONTOYA, O., ORLOVIC, A., SKALA, D. **Vapor-liquid equilibria of triglycerides-methanol mixtures and their influence on the Biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol**. *J. Serb. Chem. Soc.*, v. 72, pp.13-27, 2007.

GODDARD, R.; BOSLEY, J.; AL-DURI, B. **Esterification of oleic acid and ethanol in plugmflow (packed bed) reactor under supercritical conditions investigation of Kinetics**, *Journal of Supercritical Fluids*, v.18, p. 121-130, 2000.

GOTO, F.; SASAKI, T.; TAKAGI, K. **Method and apparatus for preparing fatty acid esters**. United States Patent: 6.812.359, 2004.

GUAN, G., KUSAKABE, K., MORIYAMA, K., SAKURAI, N. **Transesterification of sunflower oil with methanol in a microtube reactor**. Ind. Eng. Chem. Res., v.48, pp. 1357–1363, 2009.

GROENEVELD, et al. **A Motor Fuel Additive With Enhanced Properties, and Process for Production Thereof**. W.O. Patent 2010/053354

HAN, H., CAO, W., ZHANG, J. **Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent**. Fuel, v. 84, pp. 347-351, 2005.

HAERTEL, L. P. **Desenvolvimento de um novo processo para a produção de biodiesel etílico de mamona**. Dissertação de M. Sc., Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Rio Grande, RS, Brasil, 2009.

HE, H., WANG, T., ZHU, S. **Continuons production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process**, *Fuel*, v.86, p. 442-447, 2007.

HEE, Y. S.; SEON, M. L.; SEONG, Y. B.; SEA, C. O. **Thermal decomposition and stability of fatty acid methyl esters in supercritical methanol**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 92, p. 332-338, 2011.

HEGEL, P., MABE, G., PEREDA, S., BRIGNOLE, E.A. **Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol**. Ind. Eng. Chem. Res., v.46, pp.6360-6365, 2007.

HIANE, P. A.; RAMOS FILHO, M. M.; RAMOS, M. I. L.; MACEDO, M. L. R. Bocaiúva, **Acrocomia aculeata (Jacq.) Lodd., pulp and kernel oils: characterization and fatty acid composition**. Braz. J. Food Technol., v. 8, p. 256-259, 2005.

IMAHARA, H., MINAMI, E., HARI, S., SAKA, S. **Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol**. Fuel, v.87, pp.1-6, 2007.

ISO, M. ; CHEN, B.; EGUCHI, M.; KUDO, T.; SHRESTHA, S. **Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase**, *Journal of Molecular Catalysis B:Enzymatic*, v.16, p. 53-58, 2001;

LOBO I. P., FERREIRA S. L. C., CRUZ R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Quimica Nova, v. 32, n. 6, p. 1596 - 1608, 2009.

LORENZI, G.M.A.C **Acromia aculeata Bases para o Extrativismo Sustentável**. Curitiba, PR, UFPR.2006. p.156. Tese (Doutorado em Fitotecnia e Fitossanitarismo), Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

LOTERO, E.; LIU, Y. J.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; Goodwin, J.G. **Industrial and Engineering Chemistry Research**,v.44, p. 5353-5363, 2005.

JACKSON, M. A.; MBARAKA, I. K.; SHANKS, B. H. **Esterification of oleic acid in supercritical carbon dioxide catalyzed by functionalized mesoporous silica and an immobilized lipase**, *Applied Catalysis A: General*, 310, p. 48-53, 2006.

JOHNSON DT, TACONI KA. **The glycerine glut: options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production**. Environ Prog,v. 26, p.338-348, 2005.

LEE, S.; POSARAC, D.; ELLIS, N. **An experimental investigation of biodiesel synthesis from waste canola oil using supercritical methanol.** Fuel, v.91, p. 229-237, 2012.

LEUNG D.Y.C.; WU X.; LEUNG M.K.H. **A review on biodiesel production using catalyzed transesterification.** Applied Energy, v. 87, pp. 1083-1095, 2010.

LIAO, X., ZHU, Y., WANG, S.-G., LI, Y. **Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: esterification and acetylation.** Fuel Processing Technology v.90, p.988–993, 2009.

LIMA, J. R. O., SILVA, R. B., SILVA, C. C. M., SANTOS, L. S. S., SANTOS JR. J.R., MOURA, E.M., MOURA, C.V. R. **Biodiesel de babaçu (*Orbignya Sp.*) obtido por via etanólica.** Quim. Nova, v. 30, pp. 600-603, 2007.

KARAOSMANOGLU F., CIGIZOGLU K. B., TUTER M., ERTEKIN S. **Investigation of the refining step of biodiesel production.** Energy & Fuels, v. 10, p. 890 - 895, 1996.

KASTEREN, J.M.N.; NISWORO, A.P.; **A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification;** Resources, Conservation and Recycling (2007).

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J.; **Fuel** vol. 87, pp.2798, 2008.

KUSDIANA, D., SAKA, S. **Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol.** Fuel, v.80, pp. 225-231, 2001a.

KUSDIANA, D., SAKA, S. **Kinetics of transesterification in rapeseed oil to Biodiesel fuel as treated in supercritical methanol.** Fuel, v.80, pp. 693-698, 2001b.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. **Two-Step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production.** Applied biochemistry and biotechnonology, v. 113, pp. 781- 791, 2004a.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. **Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment.** Bioresource Technology. v. 91, pp. 289- 295, 2004b.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O.; BAGBY, M. O. **Biodiesel: The use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels.** National Center for Agricultural Utilization Research, U.S. Department of Agriculture, 2002.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K.R. **Kinetic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds .**Fuel, v. 84, p. 1059-1065, 2005.

KNOTHE, G. **Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters.** Fuel Processing Technology, v. 86, pp. 1059-1070, 2005.

MA, F., HANNA, M. **Biodiesel production: a review,** Bioresource Technology, v.70, p.1-15,1999.

MADRAS, G., KOLLURU, C., KUMAR, R. **Synthesis of Biodiesel in supercritical fluids,** Fuel,v. 83, p. 2029-2033, 2004.

MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P. **Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester.** Renewable Energy, v.28, p. 2395-2403, 2003.



MAMURO, I. A.; CHENB, B.; EGUCHI, M. KUDO, T.; SUREKHA, S. **Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase.** Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, v. 16, p. 53-58, 2001.

MARCHETTI, J.M., MIGUEL, V.U., ERRAZU, A.F. **Possible methods for biodiesel production.** Renewable & Sustainable Energy Reviews, v.11, pp.1300-1311,2007.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. **Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid,** *Fuel*, v. 87, p.3477-3480, 2008.

MARULANDA, V. F.; ANITESCU, G. TAVLARIDES, L. L. **Biodiesel Fuels through a Continuous Flow Process of Chicken Fat Supercritical Transesterification,** Energy Fuels, v. 24, p. 253-260, 2010

MARTÍN, E. H.; OTERO, C. **Different enzyme requirements for the synthesis of biodiesel: Novozym 435 and Lipozyme TL IM.** Bioresource Technology, 2007.

MARTINEZ, M.; VICENTE, G.; ARACIL, J.; ESTEBAN, A. **Kinetics of Sunflower oil methanolysis.** Ind. Eng. Chem. Res., v. 44, pp. 5447-5454, 2005.

McHUGH, M. e KRUKONIS, V. **Supercritical Fluid Extration,** Stonenham, Butterworth-Heinenamm, 1994.

MEDINA, J. Q.; CARRILLO, P. O. **Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol.** J. of Supercritical Fluids v. 56, p. 56-63, 2011.

MEEI, M. G.; KEAT, T. L.; SUBHASH, B. **Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies.** J. of Supercritical Fluids, v. 49, p. 286-292, 2009.

MEHER, L. C., SAGAR, D. V., NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248–268, 2006.

MELERO, J.A., VAN GRIEKEN, R., MORALES, G., Paniagua, M. **Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: synthesis of bioadditives to petrol fuel**. *Energy & Fuels*, v.21, p.1782–1791, 2007.

MENEGHETTI, S.M. P., MENEGHETTI, M. R., WOLF, C.R., SILVA, E.C., LIMA, G.E. S., SILVA, L.L., SERRA, T.M., CAUDURO, F., OLIVEIRA, L.G. **Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis**. *Energy & Fuels*, v.20, pp. 2262-2265, 2006.

MINAMI, E., SAKA, S. **Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process**. *Fuel* v.85, pp.2479-2483, 2006.

MITTELBACH M, REMSCHMIDT C. **Oil-pretreatment. Biodiesel**. Vienna: Boersedruck Ges.m.b.H; 2004.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. Varela: São Paulo, 1998.

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M. **Biotransformação de óleos e gorduras: Utilização de lipases para obtenção de biocombustíveis**. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, v. 33, pp. 27-38, 2004.

NI, J.; MEUNIER, F. C. **Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors**, *Applied Catalysis A: General*, v.333, p. 122-130, 2007.

NDIAYE, P. M.; FRANCESCHI, E.; OLIVEIRA, D.; DARIVA, C., TAVARES, F. W.; OLIVEIRA, J. V. **Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures**. J. of Supercritical Fluids, v. 37, p. 29-37, 2006.

NIZA, N. M.; TAN, K. T.; AHMAD, Z.; LEE K. T. **Comparison and optimisation of biodiesel production from *Jatropha Curcas* oil using supercritical methyl acetate and methanol**, Chemical Papers, v.65, p.721-729, 2011.

NWAFOR, O.M.I.; RICE, G. **Performance of rapessed methyl estes in diesel engine**. Renewable Energy, v.6,n.3, p.335-342,1995.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. **Kinetics of transesterification of Soybean Oil**. JAOCS, v. 74, pp. 1457-1461, 1997.

OLIVEIRA, D., OLIVEIRA, J.V. **Kinetics of the enzymatic alcoholysis of palm kernel oil in supercritical CO<sub>2</sub>**. Ind. Eng. Chem. Res., v.39, pp.4450, 2000.

Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (**Method AOCS Ce 2-66**), 4 ed., edited by R.E. Walker, American Oil Chemists' Society, Champaign, 1990.

ORÇAIRE, P. BUISSON, A.C. PIERRE, **Application of silica aerogel encapsulated lipases in the synthesis of biodiesel by transesterification reactions**, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic,v.42, p.106–113, 2006.

OZGUL-YUCEL S., TURKAY S. **Purification of FAME by Rice hull ash adsorption**. JAOCS, v.80, n.4, p. 373 - 376, 2003.

PINNARAT, T.; SAVAGE, P. **Assessment of non-catalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 47, pp. 6801- 6808, 2008.

PIYAPORN, K.; JEYASHOKE, N.; KANIT, K. Survey of seed oils. **Journal of American Oil Chemists Society**, v.73, p.471-474, 1996.

PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LOPE S, W.A.; PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B.; **Journal Brazilian Chemical Society**, v.16, p.1313, 2005.

POUSA, G.P.A.G.; SANTOS, A.L.F.; SUAREZ, P.A.Z.; **Energy Policy** v.35, p.5393-5398, 2007.

PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL:  
**www.biodiesel.gov.br**. Acessado em março de 2011.

USAI M.E.; REBESCO E.; GUALDI E, CALAPRICE C.; BATTISTEL. **Co-production of butyrate methyl ester and triacetyl glycerol from tributyrin and methyl acetate**. *Applied Catalysis A: General* v. 394, p 149 – 157, 2010.

RAMOS, L. P., KUCEK, K. T., DOMIGOS, A. K., WILHEIM, H. M. **Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil**. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, v. 31, p.27-37, 2003.

RATHORE, V.; MADRAS, G. **Synthesis of biodiesel from edible and non edible oil in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide**. *Fuel*, v. 86, p. 2650 - 2659, 2007.

ROSA, C. D. **Produção de ésteres etílicos a partir de óleo de soja utilizando lipase em propano**. Dissertação de M. Sc., Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Erechim, RS, Brasil, 2006.

SABOURIN-PROVOST, G., HALLENBECK, P.C. **High yield conversion of a crude glycerol fraction from biodiesel production to hydrogen by photofermentation.** *Bioresource Technology*, v.100, 3513–3517, 2009.

SAKA S, KUSDIANA D. **Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol.** *Fuel*, v.80, p.225–231, 2001.

SAKA S, ISAYAMA Y. **A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate.** *Fuel*, v.88, p.1307–1313, 2009.

SHIN, H. Y.; LEE, S. H.; RYU, J. H.; BAE, S. Y. **Biodiesel production from waste lard using supercritical methanol,** *J. of Supercritical Fluids*, v. 61, p. 134-138, 2012.

SILVA, C., WESCHENFELDER, T. A.; ROVANI, S.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. **Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol,** *Industrial Engineering Chemical Research*, v.46, p. 5304-5309, 2007.

SILVA.C, **Produção Contínua de Biodiesel por Transesterificação não catalítica de óleo de soja.** Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá, PR, Brasil, 2009.

SILVA, C., CASTILHOS, F., OLIVEIRA, J.V. e FILHO, L.C., **“Continuous Production of Soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor”**, *Fluid Processing Technology*, 91, pp. 1274-1281, 2010;

SHARMA YC, SINGH B, UPADHYAY SN. **Advancements in development and characterization of biodiesel: a review.** *Fuel*, v.87, p.2355–2373, 2008.

SONG, E. S.; LIM, J. W.; LEE, H.S.; LEE, Y. W. **Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol**, J. of Supercritical Fluids, v. 44, p.356-363, 2008.

STANDARD UNE-EN 14103. **Fat and oil oil derivatives: Fatty Acid Methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents**. Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid, 2001.

SUN, J., JU, J., J.I., L., ZHANG, L., XU, N. **Synthesis of biodiesel in capillary microreactors**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 47, pp.1398-1403, 2008.

SRIVASTAVA, A., PRASAD, R. Triglycerides – based diesel fuels. **Renew Sustain Energy Review**, v. 4, p. 111 – 133, 2000.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M.; MENEGHETI, P. M. R.; WOLF, C. R. **Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica**, Química Nova, v.30(3), p. 667-676, 2007.

SWCHARTZ, D.; NORRGARD, L.; CHRISTENSEN, M.; HEARLE, S. **Biodiesel engine testing**. Columbia: University of British Columbia, p. 23, 2005.

TAPANES, N. C. O.; ARANDA, D. A. G.; CARNEIRO, J. W. M.; ANTUNES, O. A. C. **Transesterification of Jatropha curcas oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction**, Fuel, v.87, p. 2286-2295, 2008.

TAN, K. T.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. **Production of FAME by palm oil transesterification via supercritical methanol technology**, biomass and bioenergy, v. 33, p. 1096-1099, 2009.

TAN,K.T.;LEE K.T.;MOHAMED A.R.;**A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology:an optimization study via response surface methodology.** Bioresour Technol, v.101, p.965–969, 2010.

TAN,K.T.;LEE K.T.;MOHAMED A.R. **Prospects of non-catalytic supercritical methyl acetate process in biodiesel production.** Fuel Processing Technology, v. p 1-5, 2011.

TESSER, R.; DI SERIO, M.; GUIDA, M.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E. **Kinetics of Oleic Acid Esterification with Methanol in the Presence of Triglycerides, *Ind. Eng. Chem.Res.***,v.44, p. 7978-7982, 2005.

TOMASEVIC AV, MARINKOVIC SSS. **Methanolysis of used frying oil.** Fuel Process Technol v.8, p,1–6, 2003.

VAN Gerpen, J.; **Fuel Process. Technol.** v. 86, p.1097, 2005.

VALLIYAPPAN, T.; BAKHSHI, N. N.; DALAI, A. K. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas, **Bioresource Technology**, 99, p. 4476-4483, 2008.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. **Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems.** Bioresource Technology, v.92, p.297-305, 2004.

XIE, W. ; LI, H.; J. MOL. Catal. A: **Chem.**, p.255, vol. 1, 2006.

XU, Y., DU, W., LIU, D., ZENG, J. **A novel enzymatic route for biodiesel production from renewable oils in a solvent-free medium.** Biotechnology Letters 25, 1239–1241, 2003.

XU Y, DU W, LIU D. **Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor.** J Mol Catal B Enzym, v. 32, p.241-245, 2005.

ZHANG, G., HATTORI, H., TANABE, K. **Aldol addition of acetone, catalyzed by solid base catalysts: magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, lanthanum (III) oxide and zirconium oxide.** Applied Catalysis A: General, v.36,p.189-197, 2003

ZAPPI, M.; HERNANDEZ, R.; SPARKS, D.; HORNE, J.; BROUGH, M.; ARORA, S. M.; MOTSENBOCKER, W. D. **A Review of the Engineering Aspects of the Biodiesel Industry.** MSU E-TECH Laboratory Report ET-03-003, 2003.

VIEITEZ, I.; PARDO, M. J.; SILVA, C.; BERTOLDI, C.; CASTILHOS, F.; OLIVEIRA, J. V.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIAN, I. **Continuous synthesis of castor oil ethyl esters under supercritical ethanol.** J. of Supercritical Fluids, v. 56, p. 271-276, 2010.

VIEITEZ, I.; SILVA, C.; ALCKMIN, I.; CASTILHOS, F.; OLIVEIRA, J.V.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIÁN, I. **Stability of ethyl esters from soybean oil exposed to high temperatures in supercritical ethanol** J. of Supercritical Fluids, v. 56, p. 265–270, 2011b.

WANG, C., ZHOU, J., CHEN, W., WANG, W., WU, Y., ZHANG, J., CHI, R., YING, W. **Effect of Weak Acids as a Catalyst on the Transesterification of Soybean Oil in Supercritical Methanol.** Energy & Fuels, v.22, pp.3479–3483, 2008.